

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Нижегородский национальный исследовательский университет  
им. Н.И. Лобачевского

**С.К. Игнатов**

# **Квантовая химия**

## **Химическая связь и теория молекул**

*Учебное пособие*

Рекомендовано методической комиссией химического факультета для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Нижний Новгород

2018

УДК 544.18

ББК 24.511.2

И 26

И 26 Игнатов С.К. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ. Химическая связь и теория молекул. Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2018. – 142 с.

Рецензент: к.ф.-м.н., доцент **Разуваев А.Г.**

Изложены основы квантовохимического описания молекулярных систем, рассматривающиеся в курсе «Квантовая химия» химического факультета Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Пособие охватывает материал по темам «Количественные методы расчета многоэлектронных систем», «Химическая связь», «Метод Хартри-Фока», «Теория симметрии», «Современные квантовохимические методы».

Для студентов 2-го курса очной формы обучения химического факультета ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Ответственный за выпуск:

председатель методической комиссии химического факультета ННГУ д.х.н.,  
профессор **А.В. Маркин**

УДК 544.18

ББК 24.511.2

© С.К. Игнатов, 2018

© Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, 2018

<b>Оглавление</b>	<b>стр.</b>
Глава 1. Приближенные методы решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем .....	4
Глава 2. Химическая связь и физические эффекты, приводящие к ее образованию .....	12
Глава 3. Квантовохимические приближения для описания молекул	21
Глава 4. Описание химических свойств на основе молекулярной волновой функции .....	40
Глава 5. Описание физикохимических свойств и реакционной способности на основе поверхности потенциальной энергии .....	60
Глава 6. Использование симметрии в квантовой химии .....	75
Глава 7. Современные квантовохимические методы .....	100
Литература .....	134

# Глава 1

## Приближенные методы решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем

Для количественной оценки физикохимических свойств многоэлектронных систем – многоэлектронных атомов, молекул, кристаллов – требуется весьма точное решение уравнения Шредингера. Однако его решение в аналитическом виде для таких систем невозможно.

Один из путей выхода из этой ситуации состоит в использовании численных методов решения уравнения Шредингера с использованием компьютеров. Трехмерное уравнение Шредингера с этой точки зрения является дифференциальным уравнением в частных производных, для решения которых существуют соответствующие компьютерные программы.

Другим путем является использование приближенных аналитических подходов для решения уравнения Шредингера, которые бы позволяли находить эти решения итерационно, методом последовательно улучшающихся приближений. Среди таких подходов наиболее фундаментальными являются вариационный метод и теория возмущений. Интересно, что современные специализированные компьютерные программы также обычно в той или иной мере основываются на использовании этих подходов, что позволяет значительно сократить требуемые вычислительные ресурсы по сравнению с прямым решением уравнения в частных производных.

### 1.1. Вариационный метод

Пусть  $\Psi_0$  - нормированная ВФ, являющаяся точным решением некоторого уравнения Шредингера и соответствующая низшему энергетическому (основному) состоянию:

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0.$$

Здесь  $E_0$  - точная энергия основного состояния

$$E_0 = \int_V \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dV.$$

Пусть имеется некоторое приближенное решение уравнения Шредингера  $\Psi$  (т.н. *пробная функция*). Если функция  $\Psi$  нормированная, то ее энергия:

$$E = \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV .$$

Тогда справедлива теорема, которая в квантовой химии называется *вариационный принцип*:

Энергия любой приближенной нормированной ВФ не может быть ниже, чем энергия основного состояния при точном решении уравнения Шредингера:

$$E \geq E_0 .$$

*Доказательство:*

Поскольку гамильтониан – эрмитов оператор, его собственные функции  $\varphi_i$

( $\hat{H}\varphi_i = E_i\varphi_i$ ) взаимно ортогональны и могут быть выбраны нормированными, т.е.:

$$\int_V \varphi_i^* \varphi_j dV = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{если } i \neq j \\ 1, & \text{если } i = j \end{cases} .$$

Как было указано выше (см. Часть 1, разд.2.3.1) образуют полный ортогональный базис функций  $\varphi_i$ , т.е. множество функций, по которому можно разложить любую ВФ из данного класса. Разложим пробную функцию по базису СФ гамильтониана:

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i .$$

Поскольку пробная функция нормирована, то

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = \int_V \left( \sum_i c_i \varphi_i \right)^* \sum_j c_j \varphi_j dV = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int_V \varphi_i^* \varphi_j dV = \sum_i |c_i|^2 = 1 . \quad (1)$$

Энергия пробной функции:

$$E = \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int_V \varphi_i \hat{H} \varphi_j dV = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} E_i = \sum_i |c_i|^2 E_i . \quad (2)$$

Умножим (1) на  $E_0$  и вычтем из (2):

$$E - E_0 = \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0).$$

Поскольку квадрат модуля всегда положителен, а  $E_0$  – низшая из возможных энергий  $E_i$ , то

$$E - E_0 \geq 0$$

$$E \geq E_0$$

(ч.т.д.)

Следствия:

1. Мы можем различными способами *варьировать* пробную функцию, добиваясь минимума энергии. Например, мы могли бы ввести в пробную функцию некоторые числовые параметры и подбирать их значения, все ближе и ближе приближаясь к точному решению УШ.
2. Мы можем сравнивать «качество» двух ВФ: чем ниже их энергия, тем ближе ВФ к точному решению.
3. «Истинная» ВФ  $\Psi_0$  не обязательно должна быть ВФ основного состояния, а может быть и ВФ одного из возбужденных состояний. Для этого надо потребовать, чтобы варьируемая ВФ  $\Psi$  оставалась ортогональной ВФ всех низших состояний, найденных заранее.

В соответствии с вариационным принципом, варьирование ВФ может выполняться самыми различными способами. Например, с помощью вариационного принципа мы можем найти волновую функцию атома гелия, не решая уравнение Шредингера, если выберем пробную функцию в виде водородоподобной 1s-орбитали и будем варьировать входящий в нее коэффициент  $\alpha$ :

$$\Psi_{1s}(r; \alpha) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}.$$

Минимальное значение энергии атома при таком варьировании даст нам наилучшее приближение к точной волновой функции.

## 1.2. Вариационный метод Ритца

Важным частным случаем вариационных методов является т.н. вариационный метод Ритца, в котором варьируемая ВФ выбирается в виде

линейной комбинации некоторых заранее определенных независимых функций (т.н. *базисных функций*  $\varphi_i$ ):

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n.$$

При этом варьируются только коэффициенты  $c_i$  при неизменных базисных функциях.

Найдем энергию такой функции, считая, что базисные функции не ортогональны и  $\Psi$  не нормирована:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dV}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j dV} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}}. \quad (3)$$

Здесь  $H_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dV$  - т.н. *матричный элемент гамильтониана*,

$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j dV$  - *интеграл перекрывания* базисных функций.

Перепишем (3) в виде:

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 0.$$

Из (3) следует, что энергия – это функция, зависящая от неизвестных коэффициентов  $c$ , причем  $H_{ij}$ ,  $S_{ij}$  от этих коэффициентов не зависят. Продифференцируем последнее выражение по  $c_i^*$  для каждого  $i=1,2,\dots,n$  (во втором слагаемом изменен индекс на  $k$ , чтобы избежать путаницы с индексированием по  $i$ ):

$$\sum_j c_j H_{ij} - \frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_k \sum_j c_k^* c_j S_{ij} - \sum_j c_j S_{ij} = 0, \quad i=1,2,\dots,n.$$

Отсюда производная по энергии:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = \frac{\sum_j c_j H_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij}}{\sum_k \sum_j c_k^* c_j S_{ij}}, \quad i=1,2,\dots,n.$$

Энергия будет иметь экстремум (обычно это минимум), если:

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0, \quad i=1,2,\dots,n. \quad (4)$$

Это выражение есть однородная система линейных уравнений относительно переменных  $c_i$  с постоянной квадратной матрицей  $\mathbf{F}$ :

$$\mathbf{F}c = 0$$

$$\begin{pmatrix} F_{11} & \dots & F_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{n1} & \dots & F_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix} = 0,$$

где  $F_{ij} = H_{ij} - ES_{ij}$ . Линейная однородная система имеет нетривиальные решения только в том случае, если детерминант ее матрицы равен нулю, т.е.

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

Это условие называется *секулярным (характеристическим) уравнением*. Оно является алгебраическим уравнением степени  $n$  относительно  $E$ :

$$a_n E^n + a_{n-1} E^{n-1} + \dots + a_0 = 0 \quad (5)$$

и имеет  $n$  действительных (поскольку  $H$  – эрмитов) корней  $E = E_i$ ,  $i=1,2,\dots,n$ . Низший из этих корней является приближенным значением энергии основного состояния, остальные – приближенными значениями энергий возбужденных состояний.

Подстановка каждого из корней  $E_i$  по очереди в (4) позволяет найти все коэффициенты  $c_i$  для ВФ  $i$ -того состояния:

$$\Psi^{(i)} = \sum_j c_j^{(i)} \varphi_j, \quad i=1,2,\dots,n.$$

Таким образом, метод Ритца сводит задачу решения стационарного уравнения Шредингера к алгебраической задаче решения однородной системы линейных уравнений, в которой матрица системы построена из интегралов  $H_{ij}$ ,  $S_{ij}$ . Для случая  $n = 2$  (две базисные функции) коэффициенты уравнения (5) и, следовательно, его решения могут быть найдены в аналитическом виде:

$$a_2 E^2 - a_1 E + a_0 = 0, \quad a_2 = \det S, \quad a_1 = \det[H - S] - \det[H + S], \quad a_0 = \det H .$$

### 1.3. Теория возмущений

Предположим, что гамильтониан системы можно представить в виде суммы двух частей

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

где  $\hat{H}_0$  – гамильтониан сходной, но более простой системы, волновая функция и энергия которой известны или могут быть легко найдены;  $\hat{V}$  – оператор возмущения. Возмущением может быть любой физический процесс, характерная энергия которого мала по сравнению с энергией исходной (невозмущенной) системы. Например, это может быть слабое электростатическое поле напряженностью  $E$ , наложенное на атом водорода или слабый кубический потенциал, приложенный к гармоническому осциллятору:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2}_{\hat{H}_0} - \underbrace{\frac{ke^2}{\mathbf{r}}}_{\hat{V}} + eEx, \quad \hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{Kx^2}{2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\alpha x^3}_{\hat{V}} .$$

Энергии и ВФ невозмущенной системы нам известны или могут быть легко найдены путем решения УШ с простым гамильтонианом  $H_0$ :

$$\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Энергии и ВФ возмущенной системы определяются уравнением, решение которого найти сложно или невозможно:

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Оказывается, однако, что можно получить хорошее приближение к этому решению, зная только функции и энергии простой (невозмущенной) системы. Для этого выделим в операторе возмущения малый множитель  $\lambda$  (т.н. *параметр малости*), который определяет характерную силу возмущения:

$$\hat{V} = \lambda \hat{V}' .$$

В нашем примере это может быть величина напряженности поля, наложенного на атом  $E$  или “сила” кубического потенциала  $\alpha$ .

Поскольку  $\hat{H}$  в (6) зависит от  $\lambda$ , то решения (6)  $\Psi_i$  и  $E_i$  тоже зависят от  $\lambda$ . Разложим  $\Psi_i$  и  $E_i$  в ряд Тейлора по  $\lambda$  вблизи  $\lambda = 0$ :

$$\Psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (7)$$

$$E_i = \varepsilon_i^{(0)} + \lambda \varepsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_i^{(2)} + \dots = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots, \quad (8)$$

где  $\psi_i^{(k)} = \frac{1}{k!} \left( \frac{\partial^k \Psi_i}{\partial \lambda^k} \right)_{\lambda=0}$  – поправка  $k$ -того порядка к ВФ нулевого приближения,

а  $\varepsilon_i^{(k)} = \frac{1}{k!} \left( \frac{\partial^k E_i}{\partial \lambda^k} \right)_{\lambda=0}$  – поправка  $k$ -того порядка к энергии нулевого приближения.

Подставив выражения (7) и (8) в стационарное уравнение Шредингера (6) и приравнявая члены с одинаковой степенью  $\lambda$ , получим набор зацепляющихся уравнений:

$$(H_0 - \varepsilon_i^{(0)})\psi_i^{(0)} = 0$$

$$(H_0 - \varepsilon_i^{(0)})\psi_i^{(1)} = (\varepsilon_i^{(1)} - V)\psi_i^{(0)}$$

$$(H_0 - \varepsilon_i^{(0)})\psi_i^{(2)} = (\varepsilon_i^{(1)} - V)\psi_i^{(1)} + \varepsilon_i^{(2)}\psi_i^{(0)}$$

Последовательно выражая из них энергии и волновые функции, можно показать, что поправки определяются следующими формулами (при отсутствии вырождения уровней  $E^{(0)}$ ):

$$E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)*} \hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} dV \quad (9)$$

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)*} \hat{V} \Psi_i^{(0)} dV \equiv V_{ii} \quad (10)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{V_{ki} V_{ik}}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad V_{ki} = \int \Psi_k^{(0)*} \hat{V} \Psi_i^{(0)} dV. \quad (11)$$

В виде подобных выражений можно получить поправки к энергии любого порядка. Аналогично можно найти поправки к ВФ, например:

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} C_{ik}^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad C_{ik}^{(1)} = \frac{V_{ki}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (12)$$

Особенность данного метода в том, что для определения поправки к энергии степени  $(2n+1)$  достаточно знания поправки к ВФ только  $n$ -ной степени. Таким образом, чтобы определить поправку к энергии второго и третьего порядков, достаточно знать поправку к ВФ только первого порядка  $\Psi_i^{(1)}$ , причем она определяется как разложение по ВФ нулевого приближения.

Отметим, что приведенные выше формулы поправок справедливы в случае невырожденных собственных значений  $E_i^{(0)}$  невозмущенного гамильтониана. При наличии вырожденных состояний способ нахождения поправок становится более сложным.

Теория возмущений широко применяется в квантовой механике и квантовой химии, поскольку позволяет относительно просто уточнить энергию молекулы или атома, взяв в качестве нулевого приближения волновую функцию, полученную на основе какого-либо простого метода.

## Глава 2

### Химическая связь и физические эффекты, приводящие к ее образованию

#### 2.1. Образование ковалентной связи в молекуле водорода

Рассмотрим два атома водорода в основном состоянии. Изолированный атом в основном состоянии описывается волновой функцией

$$\Psi_{1s} \equiv \Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a},$$

где  $a$  – радиус Бора. Эта формула справедлива для атома с ядром в начале координат. Атомы с электронами 1 и 2, ядра которых находятся в точках  $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ , описываются функциями

$$\Psi_{1s,A}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|/a}, \quad \Psi_{1s,B}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_B|/a}.$$

Волновая всей двухатомной молекулы зависит от двух координат  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi,$$

где гамильтониан:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2}_{T_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2}_{T_2} - \underbrace{k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|}}_{U_{1A}} - \underbrace{k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_B|}}_{U_{1B}} - \underbrace{k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_A|}}_{U_{2A}} - \underbrace{k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_B|}}_{U_{2B}} + \underbrace{k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{U_{12}}$$

Для упрощения такого рода выражений и дальнейших вычислений удобно использовать специальную систему единиц, которая называется *атомная система единиц* (или *система единиц Хартри*). В этой системе единичные значения присвоены величинам часто используемых физических констант:

$$\hbar = 1 \quad (\hbar = 2\pi), \quad m_e = 1, \quad e = 1, \quad k = 1.$$

При таком выборе единицами энергии и расстояния становятся величины: 1 атомная единица (а.е.) энергии = 27.21 эВ; 1 а.е. длины =  $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$ . Таким

образом, удобно записывать формулы и проводить расчеты в атомной системе единиц, а переводить в обычные единицы только окончательный ответ. С использованием атомной системы единиц гамильтониан молекулы водорода записывается в виде:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2}_{T_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_2^2}_{T_2} - \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|}}_{U_{1A}} - \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_B|}}_{U_{1B}} - \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_A|}}_{U_{2A}} - \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_B|}}_{U_{2B}} + \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{U_{12}}$$

Представим его в виде суммы гамильтонианов изолированных атомов и некоторого оператора  $V$ , описывающего взаимодействие (в атомной системе единиц):

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} \\ \hat{H}_A &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} \\ \hat{H}_B &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|} \\ \hat{V} &= -\underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_A|}}_{\substack{\text{притяжение} \\ \text{электрона} \\ \text{атома} B \\ \text{к атому} A}} - \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_B|}}_{\substack{\text{притяжение} \\ \text{электрона} \\ \text{атома} A \\ \text{к атому} B}} + \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{\substack{\text{отталкивание} \\ \text{электронов}}}\end{aligned}$$

Если атомы далеки друг от друга, то  $V=0$ ,  $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$ , и волновая функция в этом случае есть произведение атомных функций (*СФ суммы операторов есть произведение СФ отдельных операторов-слагаемых, см. часть 1*):

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{1sA}(\mathbf{r}_1)\Psi_{1sB}(\mathbf{r}_2) = \Psi_A(1)\Psi_B(2).$$

По принципу суперпозиции следует учесть аналогичное состояние, в котором электроны поменялись местами, т.е. описываются функциями «чужих» атомов:

$$\Psi_{1sA}(\mathbf{r}_2)\Psi_{1sB}(\mathbf{r}_1) = \Psi_A(2)\Psi_B(1).$$

В этом случае волновая функция должна быть суперпозицией двух состояний:

$$\Phi = c_1\Psi_A(1)\Psi_B(2) + c_2\Psi_A(2)\Psi_B(1).$$

Поскольку система  $\text{H}_2$  пространственно-симметрична, очевидно, что коэффициенты должны быть равны по модулю, т.е. возможно только две функции (без учета нормирующего множителя):

$$\Phi = \Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1).$$

По принципу Паули,  $\Phi$  должна быть антисимметрична относительно перестановок электронов:

$$\Phi(q_1, q_2) = -\Phi(q_2, q_1).$$

Здесь  $q_1, q_2$  – набор всех координат электронов, включая спины. Если спины у электронов одинаковы (т.е. спины не изменяются при перестановке), то  $\Phi$  должна быть антисимметрична относительно перестановки координат:

$$\Phi_a = \Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1) \quad (\uparrow\uparrow). \quad (13)$$

Если спины противоположны (антисимметричны при перестановке), то  $\Phi$  должна быть симметрична:

$$\Phi_s = \Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1) \quad (\uparrow\downarrow). \quad (14)$$

Легко видеть, что эта функция удовлетворяет принципу Паули и в то же время остается решением для отдельных атомов.

Рассчитаем энергию системы с этими функциями. Для этого воспользуемся теорией возмущений. Начальное приближение для энергии молекулы соответствует удвоенной энергии изолированного атома  $\varepsilon_H$ , а первая поправка теории возмущений к энергии взаимодействия описывается формулами:

$$\varepsilon = \int_{dV} \Psi^* V \Psi dV \quad (\text{для нормированной функции}),$$

$$\varepsilon = \frac{\int_V \Psi^* V \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV} \quad (\text{для произвольной функции}).$$

Поскольку мы не уверены, что функция нормирована, используем вторую формулу:

$$\varepsilon_{s,a} = \frac{\int \int_{V_1 V_2} \Phi_{s,a} V \Phi_{s,a} dV_1 dV_2}{\int \int_{V_1 V_2} \Phi_{s,a} \Phi_{s,a} dV_1 dV_2}.$$

Подставляя сюда  $\Phi_a$  и  $\Phi_s$  в виде (13) и (14), получаем для электронной энергии молекулы:

$$\begin{aligned} E_s &= 2\varepsilon_H + \frac{J + K}{1 + S^2} \approx 2\varepsilon_H + J + K \\ E_a &= 2\varepsilon_H + \frac{J - K}{1 - S^2} \approx 2\varepsilon_H + J - K \end{aligned}$$

Здесь  $\varepsilon_H$  - энергия изолированного атома водорода,

$$S = \int_V \Psi_A \Psi_B dV \quad - \text{интеграл перекрытия,}$$

$$J = \int \int_{V_1 V_2} \Psi_A(1) \Psi_A(1) \hat{V} \Psi_B(2) \Psi_B(2) dV_1 dV_2 \quad - \text{кулоновский интеграл,}$$

$$K = \int \int_{V_1 V_2} \Psi_A(1) \Psi_B(1) \hat{V} \Psi_A(2) \Psi_B(2) dV_1 dV_2 \quad - \text{обменный интеграл,}$$

Подставляя в эти выражения  $V$ , получим явные формулы для кулоновского и обменного интеграла:

$$J = 2 \int_{V_1} \Psi_A^*(1) \left( \frac{-1}{r_1 - r_B} \right) \Psi_A(1) dV_1 + \int \int_{V_1 V_2} \Psi_A^*(1) \Psi_B^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_A(1) \Psi_B(2) dV_1 dV_2 = 2j_1 + j_2$$

$$K = 2S \int_{V_1} \Psi_A^*(1) \left( \frac{1}{r_1 - r_B} \right) \Psi_B(1) dV_1 + \int \int_{V_1 V_2} \Psi_A^*(1) \Psi_B^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_B(1) \Psi_A(2) dV_1 dV_2 = 2k_1 S + k_2$$

В этих формулах можно выделить два типа электронной плотности:

$$\rho_A(i) = \Psi_A(i) \Psi_A(i)$$

$\rho_B(i) = \Psi_B(i) \Psi_B(i)$  - атомная плотность, она располагается вблизи ядер атомов.

$\rho_{AB}(i) = \Psi_A(i) \Psi_B(i)$  - обменная плотность - электронная плотность за счет суперпозиции двух ВФ (т.е. за счет интерференции двух волн). Отметим, что

обычное (не квантовое) сложение электронных плотностей не дает этого слагаемого! Эта плотность располагается между ядрами атомов (Рис.1).

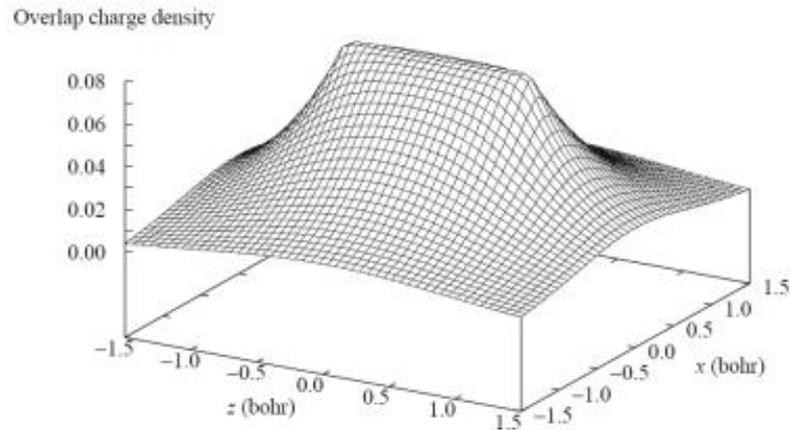
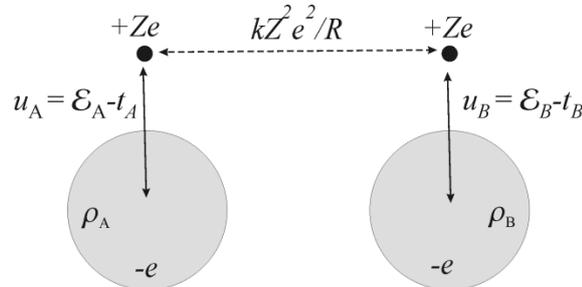


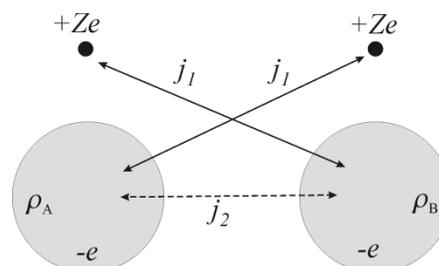
Рис.1. Обменная плотность между ядрами атомов  $H_2$  (Воспроизводится из [1])

Рассматривая эти плотности, картину взаимодействий в молекуле водорода можно представить в виде трех частей:

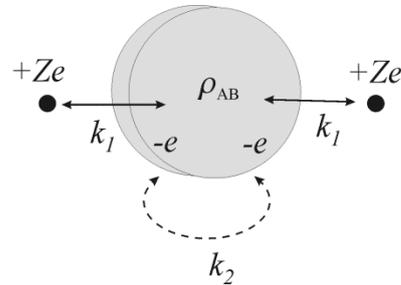
1. Взаимодействия атомной плотности со «своими» ядрами + отталкивание ядер. Эта часть энергии взаимодействия входит в атомную энергию и энергию отталкивания ядер (сплошные линии – притяжение, пунктир – отталкивание):



2. Взаимодействие атомной плотности с «чужими» ядрами и взаимное отталкивание атомных плотностей. Эта часть энергии взаимодействия входит в кулоновский интеграл:



3. Взаимодействие обменной плотности с ядрами атомов и отталкивание электронов на обменной плотности. Эта часть энергии взаимодействия входит в обменный интеграл:



- *Физический смысл кулоновского интеграла  $J = 2j_1 + j_2$* : это взаимодействие электронной плотности атома А с ядром атома В, электронной плотности В с ядром атома А и отталкивание электронных плотностей атомов А и В.
- *Физический смысл обменного интеграла  $K = 2k_1 \cdot S + k_2$* : это взаимодействие электронной обменной плотности с ядрами обоих атомов В, и отталкивание обменных электронных плотностей атомов А и В между собой.

Полная энергия молекулы есть сумма электронной энергии и энергии отталкивания ядер на расстоянии  $R$ :

$$E_{tot} = E_{a,s} + k \frac{e^2}{R} = 2\varepsilon_H + k \frac{e^2}{R} + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2}.$$

Знак «+» соответствует симметричной функции с электронами различного спина, т.е. синглетному состоянию молекулы, которое, как следует из уравнения (обычно  $K < 0$ ) обладает меньшей энергией. Знак «-» - антисимметричной функции (триплетному состоянию), его энергия выше. Таким образом, для молекулы водорода выгодно состояние со спаренными электронами и невыгодно триплетное состояние с распаренными электронами.

Соотношение вкладов различных компонент кулоновского и обменного интеграла показано на Рис. 2 и 3.

Анализ диаграмм показывает, что связывание двух атомов водорода в молекулу происходит главным образом за счет *притяжения обменной плотности к ядрам чужого атома*. Такой тип связи называется ковалентной связью.

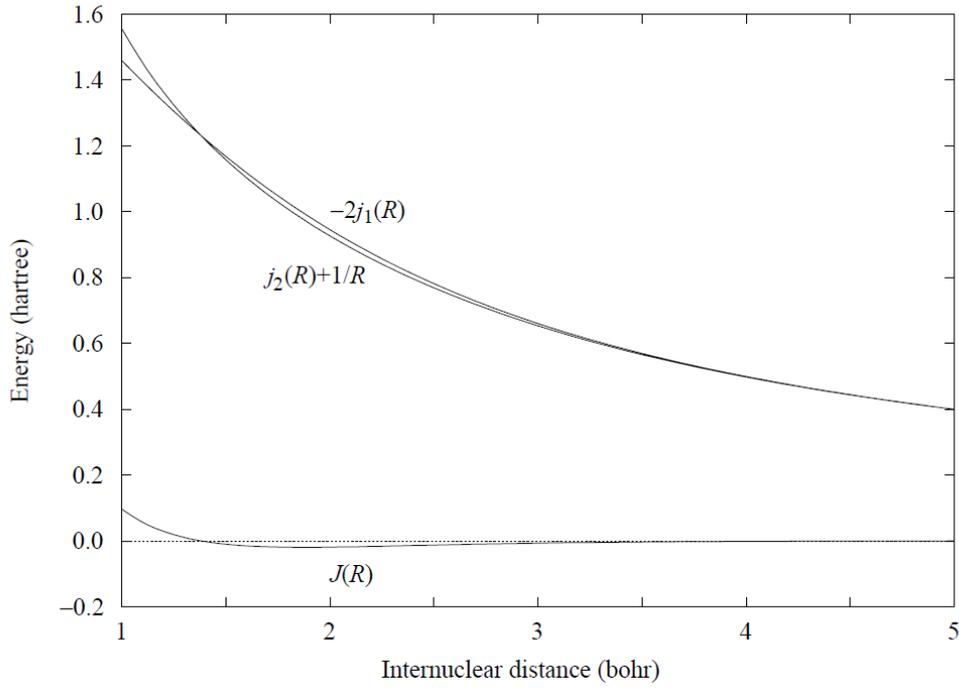


Рис.2. Соотношение величины различных компонент кулоновских интегралов в молекуле H<sub>2</sub> (Воспроизводится из [1])

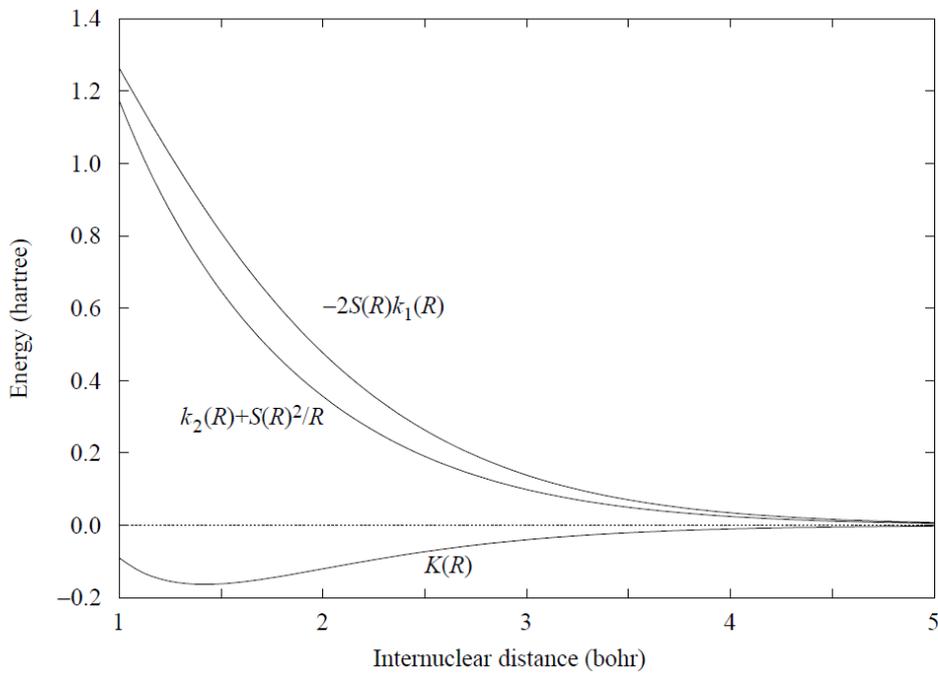


Рис.3. Соотношение величины различных компонент обменных интегралов в молекуле H<sub>2</sub> (Воспроизводится из [1])

Обратим внимание, что ковалентная связь образуется за счет квантового эффекта – возникновения интерференционного максимума между атомами (обменной плотности), которая находится ближе к ядру чужого атома, чем «собственная» плотность данного атома. Возникновение обменной плотности происходит вследствие применения принципа суперпозиции. Попытки описывать химическую связь без применения этого принципа не приводят к успеху – притяжение атомной плотности к чужим атомам не способно преодолеть отталкивание ядер и атомной плотности между собой.

## 2.2. Ионная связь

Допустим, что в нашей молекуле водорода два электрона перешли на s-орбиталь одного из атома, вторая 1s-орбиталь остается незанятой.

Волновая функция обоих электронов:

$$\Phi = \Psi_A(1)\Psi_A(2).$$

В соответствии с принципом суперпозиции ф такой функции необходимо также учесть другой способ расселения электронов по атомам:

$$\Phi = \Psi_A(1)\Psi_A(2) \pm \Psi_B(1)\Psi_B(2).$$

По принципу Паули электроны на одной орбитали могут быть только в синглетном состоянии, т.е. с противоположными спинами. Таким образом, координатная часть ВФ должна оставаться только симметричной относительно перестановок двух электронов:

$$\Phi = \Psi_A(1)\Psi_A(2) + \Psi_B(1)\Psi_B(2).$$

Найдем энергию такой функции, используя обычное выражение для энергии:

$$E = \frac{\int \int_{V_1 V_2} \Phi \hat{H} \Phi dV_1 dV_2}{\int \int_{V_1 V_2} \Phi^2 dV_1 dV_2} = \frac{A}{B},$$

$$B = \int \Psi_A^2(1) dV_1 \int \Psi_A^2(2) dV_2 + 2 \int \Psi_A(1)\Psi_B(1) dV_1 \int \Psi_A(2)\Psi_B(2) dV_2 + \int \Psi_B^2(1) dV_1 \int \Psi_B^2(2) dV_2 = 2(1 + S^2)$$

$$A = 2h_A + 2h_B + 2u_A + 2u_B + 4t_{AB}S + (4j_1 + 2g) + (8k_1S + 2k_2) = \\ = 2[2\varepsilon_H + 2\varepsilon_H S^2 + (2j_1 + g) + (2k_1S + k_2)]$$

### Случай гомоядерной молекулы ( $H_2$ )

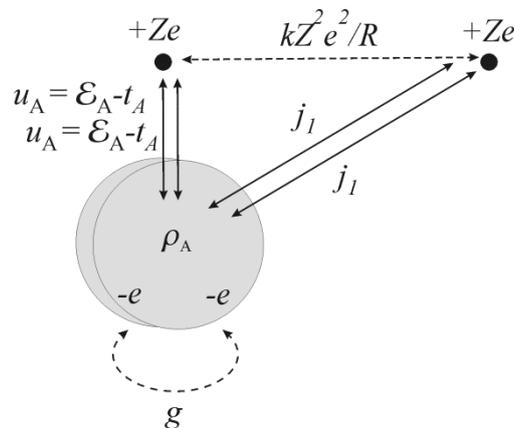
$$E_{ionic} = 2\varepsilon_H + \frac{J' + K}{1 + S^2}$$

$$J' = 2j_1 + g$$

$$g = \int \int_{V_1 V_2} \varphi_A^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_A^2(1) dV_1 dV_2$$

$$E_{tot,ionic}(H_2) = 2\varepsilon_H + k \frac{e^2}{R} + \frac{J' + K}{1 + S^2} \approx 2\varepsilon_H + k \frac{e^2}{R} + 2j_1 + g.$$

Взаимодействия при образовании ионной связи можно изобразить в виде следующей схемы:



Поскольку интеграл  $g$  по абсолютной величине больше аналогичного интеграла, возникающего при описании ковалентной связи ( $g > j_2$ ), ионное состояние  $H_2$  выше по энергии, чем ковалентное. Ионная связь в молекуле водорода невыгодна.

### Случай гетероядерной молекулы ( $H-X$ )

Иная ситуация может возникать в случае пары атомов с существенно различными электроотрицательностями, когда оба электрона сильно смещены в

область более электроотрицательного атома. Нормированная волновая функция системы в этом случае (возможна только для синглетного состояния):

$$\underline{\Phi = \varphi_A(1)\varphi_A(2) .}$$

Энергия системы:

$$E_{AB} = 2t_A + 2u_A + 2j_1 + g = 2\varepsilon_A + 2j_1 + g = 2\varepsilon_A + J'$$

$$E_{tot} = 2\varepsilon_A + k \frac{e^2}{R} + J'$$

Если начальная энергия изолированных атомов  $E_0 = \varepsilon_A + \varepsilon_B$ , то энергия связи:

$$E_{связи} = E_{tot} - E_0 = 2\varepsilon_A - (\varepsilon_A + \varepsilon_B) + J' + k \frac{e^2}{R} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) + J' + k \frac{e^2}{R}$$

$$E_{ион.связи} \approx (-A_A + I_B) + J' + k \frac{e^2}{R}$$

Здесь  $A$  и  $I$  – сродство к электрону и потенциал ионизации атомов  $A$  и  $B$  (эти величины приближенно равны орбитальным энергиям). Если сумма в скобках меньше нуля и достаточно велика, чтобы преодолеть кулоновское отталкивание электронов  $J'$  и ядер  $ke^2/R$ , ионная связь в гетероатомной молекуле будет выгодна.

## Глава 3

### Квантовохимические приближения для описания молекул

#### 3.1. Приближение Борна-Оппенгеймера

Гамильтониан молекулы зависит от координат электронов и ядер, которые могут свободно двигаться в пространстве. Следует ожидать, что и волновая функция молекулы будет зависеть от координат ядер и электронов и описывать их взаимное движение. Однако движение ядер значительно медленнее движения электронов – ядра в несколько тысяч раз тяжелее. Следовательно, с хорошей степенью точности можно считать, что ядра

двигаются настолько медленно и независимо от электронов, что электроны всегда успевают «подстроиться» под их мгновенное положение. Такое предположение называется *адиабатическим приближением*. Его предельный вариант – т.н. *приближение Борна-Оппенгеймера*, согласно которому ядра молекулы можно считать неподвижными. В этом случае ВФ молекулы зависит только от координат электронов, а координаты ядер – это внешние параметры, которые входят в гамильтониан и определяются условиями задачи.

### 3.2. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей

Нахождение многоэлектронной ВФ при решении уравнения Шредингера чрезвычайно затруднительно, поскольку необходимо отыскать явный вид функции многих переменных. Это решение было бы гораздо проще, если бы многоэлектронную функцию можно было представить в виде комбинации функций, которые зависят только от координат отдельных электронов. Например, для случая молекулы водорода, можно предложить два варианта такого представления, учитывающие принцип суперпозиции:

$$\begin{aligned}\Psi_{BC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= a\varphi_A(\mathbf{r}_1)\varphi_B(\mathbf{r}_2) + b\varphi_A(\mathbf{r}_2)\varphi_B(\mathbf{r}_1) + c\varphi_A(\mathbf{r}_1)\varphi_A(\mathbf{r}_2) + d\varphi_B(\mathbf{r}_1)\varphi_B(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_{MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (a\varphi_A(\mathbf{r}_1) + b\varphi_B(\mathbf{r}_1))(c\varphi_A(\mathbf{r}_2) + d\varphi_B(\mathbf{r}_2))\end{aligned}$$

При этом следует помнить о необходимости выполнения принципа Паули - функция должна быть антисимметрична относительно перестановок координат. В предложенных ВФ это не выполняется и, следовательно, они подходят только для случая, когда электроны неэквивалентны, например, имеют различные спины. Ниже будет описан способ обобщения этих ВФ на произвольные системы.

Какая из этих функций «лучше»? Однозначного ответа на этот вопрос нет: в зависимости от условий задачи и свойств, которые надо описать, каждая из этих схем имеет свои достоинства и недостатки. Поэтому такие способы описания считают двумя независимыми методами представления многоэлектронных ВФ, которые называют, соответственно, *метод валентных связей (ВС)* и *метод молекулярных орбиталей (МО)*. И тот и другой метод являются приближенными. Метод ВС обычно несколько переоценивает стабильность ионных вкладов в энергию молекулы, в то время как метод ВС переоценивает стабильность ковалентных связей. Кроме того, метод ВС обычно более просто распространяется на системы с неспаренными электронами, в т.ч.

на ионные пары. Однако в большинстве случаев сложных молекул, практическая реализация метода МО оказывается значительно проще и легче алгоритмизируется, особенно при расчетах на компьютере, поэтому большинство современных квантовохимических методов основано на применении волновой функции метода МО.

Отметим, что в предыдущем разделе для описания ковалентной связи в молекуле водорода был использован подход, аналогичный методу ВС.

### 3.3. Приближение МО ЛКАО

Метод Ритца в квантовохимической теории молекул удобно использовать, если в качестве фиксированных базисных функций взять орбитали атомов, из которых состоит молекула. Одноэлектронная ВФ в этом случае будет иметь вид:

$$\varphi(\mathbf{r}) = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_n\chi_n. \quad (15)$$

Здесь  $\chi_i$  - атомные орбитали атомов (*базисные АО*), из которых состоит молекула. Коэффициенты  $c_i$  – варьируемые коэффициенты. Одноэлектронная функция такого вида называется *молекулярная орбиталь*. Такое представление ВФ называется *приближение МО ЛКАО* (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей).

В разложении (15) отдельные атомы могут иметь несколько базисных АО. Если число атомов в молекуле  $N_{at}$ , и атом  $k$  имеет  $n_k$  базисных функций, то ВФ имеет вид:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_{at}} \sum_{i=1}^{n_k} c_{i(A)} \chi_{i(A)}.$$

Из этих одноэлектронных функций необходимо построить многоэлектронную функцию, удовлетворяющую принципу Паули.

### 3.4. Метод Хартри-Фока

В соответствии с вариационным принципом, для расчета многоэлектронной системы необходимо выбрать пробную ВФ, обладающую необходимой свободой варьирования, т.е. набором варьируемых параметров, и

путем вариации параметров найти наилучшее приближение к точному решению УШ. Для одноэлектронных функций атома пробными ВФ могут быть их водородоподобные АО. Но как выбрать удобную многоэлектронную ВФ? Наиболее простое приближение было предложено в 30-х годах XX века английским физиком Хартри, который предложил в качестве многоэлектронной функции выбирать произведение одноэлектронных функций (*приближение Хартри*):

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\dots\varphi_n(q_n),$$

где  $q_i$  – набор всех координат  $i$ -того электрона, учитывающих пространственное положение электрона и его спин. Идея такого приближения ранее хорошо зарекомендовала себя в небесной механике. При отсутствии взаимодействия между электронами это выражение приводит к точному решению. Однако такой вид функции не удовлетворяет принципу Паули. Чтобы обеспечить антисимметрию ВФ относительно перестановок электронов, американский физик Дж.Слейтер и советский физик В.А. Фок предложили использовать ВФ в виде определителя из одноэлектронных функций:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \dots & \psi_n(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \dots & \psi_n(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(q_n) & \psi_2(q_n) & \dots & \psi_n(q_n) \end{vmatrix}. \quad (16)$$

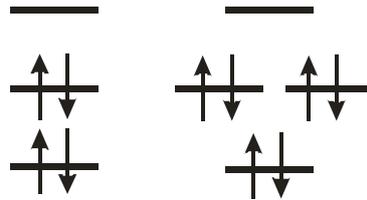
Такая функция называется *детерминант Слейтера*. Для него существует общепринятая сокращенная запись, когда в определителе записываются только диагональные члены:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = |\psi_1(q_1) \ \psi_2(q_2) \ \dots \ \psi_n(q_n)| \quad (17)$$

Детерминант Слейтера по физическому смыслу напоминает приближение Хартри, т.е. является комбинацией одноэлектронных функций, но всегда остается антисимметричной, поскольку перестановка любых двух строк или столбцов определителя меняет его знак на обратный. Такую функцию легко нормировать. Если все функции  $\psi_i$  нормированы, то нормирующий множитель для определителя есть

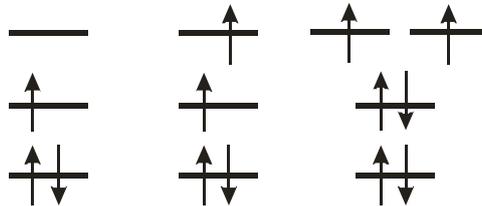
$$N = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

У функции (16) есть существенный недостаток: она является СФ оператора спинового момента только для системы, где все электроны спарены (для других систем – не всегда). Такая система называется системой с *замкнутыми электронными оболочками*. Эту систему можно представить себе как набор энергетических уровней, в котором все уровни с одинаковой энергией заняты парой электронов с противоположными спинами, либо свободны:



Примерами систем с замкнутой оболочкой являются атом гелия, ион лития, атом неона, молекула водорода, и т.д. Число электронов – четное, спин системы равен нулю.

Если число электронов нечетное, или они расселены так, что часть энергетических уровней не заполнена, система называется системой с *открытыми оболочками*:



Примеры таких систем – атом углерода, молекула кислорода, атом гелия в возбужденном состоянии.

Чтобы учитывать различные спины отдельных электронов, предположим, что ВФ каждого электрона есть произведение двух частей - пространственной и спиновой:

$$\psi(q_i) = \varphi(\mathbf{r}_i)\eta(\sigma_i).$$

Такое представление ВФ обычно называют *спин-орбиталь*. Это представление является приближенным, поскольку спин-орбитальное взаимодействие приводит к смешиванию спиновой и пространственной переменной, т.е. пространственная часть зависит от ориентации спина. Однако, как показывают высокоточные расчеты атомов и молекул, в большинстве случаев такое

приближение вносит очень незначительную погрешность, которую можно учесть позже как дополнительную поправку.

В предыдущей формуле  $\eta(\sigma)$  - спиновая функция, т.е. функция, которая является собственной функцией оператора проекции спина:

$$\hat{s}_z \eta(\sigma) = m_s \eta(\sigma).$$

$\sigma_i$  - некоторая координата  $i$ -того электрона, от которой зависит его спин. Явный вид  $\eta(\sigma)$  и координаты  $\sigma$  нам неизвестен, но он для расчетов и не требуется. В процессе расчета нам важно только отмечать, какой электрон имеет проекцию спина на выбранное направление  $+\frac{1}{2}\hbar$  («спин вверх»), а какой  $-\frac{1}{2}\hbar$  («спин вниз»). Будем для краткости обозначать эти варианты («спин вверх» и «спин вниз») функциями  $\alpha$  и  $\beta$ . Таким образом, для электрона 1 есть два варианта ВФ:

$$\psi(q_1) = \begin{cases} \varphi(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \\ \varphi(\mathbf{r}_1)\beta(1) \end{cases}.$$

Кроме того, как любая собственная функция эрмитова оператора, спиновые функции образуют ортонормированный базис, т.е. для них выполняются соотношения:

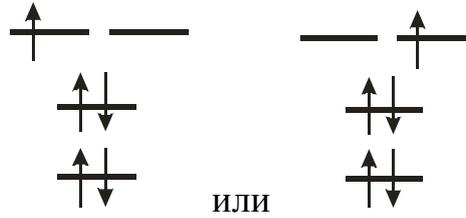
$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1, \quad \int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0. \quad (18)$$

Этих соотношений оказывается достаточно, чтобы учитывать любую комбинацию спинов в многоэлектронной системе.

Если в системе  $m$   $\alpha$  электронов и  $n-m$   $\beta$ -электронов, то детерминант Слейтера может быть записан в виде:

$$\Psi_U = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_m(1)\alpha(1) & \varphi_{m+1}(1)\beta(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_m(2)\alpha(2) & \varphi_{m+1}(2)\beta(2) & \dots & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n)\alpha(n) & \varphi_2(n)\beta(n) & \dots & \varphi_m(n)\alpha(n) & \varphi_{m+1}(n)\beta(n) & \dots & \varphi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix}.$$

Такая функция называется *неограниченной по спину*. Она описывает один из вариантов расселения электронов по спин-орбиталям, например:



Обычно система с открытыми оболочками имеет несколько вариантов расселения электронов. Поэтому, чтобы ВФ системы с открытыми оболочками являлась СФ оператора спина, она должна быть определенной линейной комбинацией функций  $\Psi_U$ , в которых расселение электронов выбрано по-разному, а коэффициенты линейной комбинации выбраны по определенным правилам сохранения спина:

$$\Phi = a\Psi_{U_1} + b\Psi_{U_2} + \dots$$

Такая функция называется *многодетерминантной* ВФ. Если оставить только один вариант расселения (что часто делается из практических соображений), ВФ может не соответствовать определенному спиновому состоянию (т.е. не будет точно описывать многие физические свойства системы).

Если электронная оболочка системы замкнута, то каждая пара электронов описывается одной и той же пространственной ВФ. Тогда  $m = n / 2 = n_{occ}$ , ( $n_{occ}$  - число дважды занятых орбиталей) и каждая пара электронов описывается одной и той же ВФ:

$$\varphi_k(\mathbf{r}_k)\alpha(k)\varphi_k(k+1)\beta(k+1), k = 1, 2, \dots, n_{occ}.$$

В этом случае интегрирование по спиновым координатам и учет соотношений (18) приводит к тому, что в определителе Слейтера исчезают спиновые функции, а его размерность уменьшается до числа дважды занятых орбиталей  $n_{occ} = n / 2$ :

$$\Psi_R = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{n_{occ}}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{n_{occ}}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_{occ}) & \varphi_2(n_{occ}) & \dots & \varphi_{n_{occ}}(n_{occ}) \end{vmatrix}. \quad (19)$$

Такая функция называется *ограниченной по спину*:  $\Psi_R$ . Она всегда отвечает нулевому значению полного спина и его нулевой проекции на ось  $z$  (синглетное состояние). Это наиболее простой случай электронной конфигурации системы. В функции  $\Psi_R$  номера в скобках фактически означают номера пар электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$ .

Чтобы записать уравнение Шредингера и выражение для энергии, необходимо задать гамильтониан. Определим его так, чтобы он одновременно описывал и атомные и молекулярные системы, т.е. будем считать, что в системе  $N_A$  атомов и  $n$  электронов. Атомы нумеруются индексами  $A$  и  $B$ , электроны  $i, j$ . В соответствии с приближением Борна-Оппенгеймера, считаем, что ядра атомов покоятся в положениях  $\mathbf{R}_A$ . Тогда (в атомной системе единиц):

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2(\mathbf{r}_i)}_{T_i} - \underbrace{\sum_{A=1}^{N_A} \sum_i^n \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{U_{Ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{U_{ee}}.$$

Множитель  $1/2$  в межэлектронной части вводится для того, чтобы исключить двойной учет взаимодействия одной и той же пары электронов при переборе всех индексов (взаимодействия  $i-j$  и  $j-i$ ). Часто эту сумму записывают как  $\sum_{i=1}^n \sum_{j < i}^n$ , в этом случае множитель не требуется.

Очевидно, что такой гамильтониан является суммой операторов, зависящих от координат одного и двух электронов:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} \hat{g}_{ij}.$$

Американский физик Джон Слейтер вывел правила, которые позволяют просто вычислять энергию молекулярной системы, если ее волновая функция является детерминантом (*правила Слейтера*):

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \Psi dV_{1\dots n} = \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \hat{h}_i \varphi_i dV_i$$

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} \hat{g}_{ij} \Psi dV_{1\dots n} = \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} \left( \int \varphi_i(1) \varphi_j(2) \hat{g}_{ij} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dV_i - \int \varphi_i(1) \varphi_j(2) \hat{g}_{ij} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dV \right)$$

Электронная энергия молекулы или атома с многоэлектронным гамильтонианом есть:

$$E = \frac{\int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV}.$$

Для получения полной энергии молекулы к электронной энергии необходимо прибавить энергию отталкивания ядер:

$$U_{NN} = \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.$$

Подстановка в выражение электронной энергии ВФ в виде  $\Psi_R$  (слейтеровского детерминанта для закрытых оболочек) и раскрытие этого детерминанта по правилам Слейтера приводит к простому выражению:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} H_{ii} + \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{j=1}^{n_{occ}} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (20)$$

Здесь:

$$H_{ii} \equiv \int_V \varphi_i \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \varphi_i dV \equiv \int_{dV} \varphi_i \hat{h} \varphi_i dV \equiv h_{ii}$$

- *основной интеграл* – определяет кинетическую энергию электрона и его притяжение к ядрам;

$$J_{ij} = \int_{V_1} \int_{V_2} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \equiv (ii | jj)$$

- *кулоновский интеграл* – определяет кулоновское отталкивание электронов (обратите внимание, что здесь этот интеграл отличается от кулоновского интеграла, обсуждаемого при рассмотрении молекулы водорода);

$$K_{ij} = \int_{V_1} \int_{V_2} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \equiv (ij | ij)$$

- *обменный интеграл* - определяет отталкивание электронов обменной плотности (он также отличается от обменного интеграла, который рассматривался при описании молекулы водорода).

Выражение (20) позволяет найти энергию системы, ВФ которой – слейтеровский детерминант, составленный из некоторых одноэлектронных функций  $\varphi(\mathbf{r})$ . Мы хотим отыскать такие функции, которые бы обеспечили минимальность энергии. Однако энергия описывается формулой (20), в которой  $\varphi(\mathbf{r})$  входят в подинтегральные выражения. Как найти такие функции? В математике такая задача называется *задачей об экстремуме функционала* (она относится к разделу математики, называемому вариационное исчисление).

*Функционал* – это правило, по которому каждой функции из данного класса (области определения) ставится в соответствие некоторое число из множества значений. Функционал обобщает понятие функции, которое есть правило, сопоставляющее числам из области определения – числа из области значений. Задачу отыскания функции, которая обеспечивает минимум или максимум функционала называется *задачей на экстремум функционала*. Если функция должна при этом подчиняться какому-либо дополнительному условию, задача называется *задачей на условный экстремум*.

Например:

$$S(y) = \int_a^b y(x) dx - \text{функционал площади под кривой } y(x) \text{ на отрезке } [a, b].$$

Значение  $S$  зависит от функции под интегралом. Можно задаться вопросом, какая функция обеспечивает максимальную площадь при заданной длине кривой. Эта задача является задачей на условный экстремум функционала  $S$ .

Задача на экстремум в математике решается на основе понятия *вариации*. Под вариацией функции  $y(x)$  понимается некоторая малая функция  $\delta y(x)$ , прибавляемая к исходной. Пусть дан функционал

$$S = \int F(y) dx,$$

где  $F(y)$  – некоторое выражение от функции  $y$ , оно называется *ядром функционала*. В общем случае в ядро могут входить и производные функции  $y$ :

$F(y', y'', \dots)$ . Замена функции  $y$  на  $y + \delta y$  приводит к изменению функционала на величину, зависящую от  $\delta y$ :

$$S(y + \delta y) = \int (F + F_1 \delta y + F_2 (\delta y)^2 + \dots) dx = S + \int F_1 \delta y dx + \int F_2 (\delta y)^2 dx + \dots$$

Главная и линейная относительно  $\delta y$  часть этого изменения называется *вариацией функционала*  $\delta F$  (аналог дифференциала функции):

$$F(y + \delta y) \approx F + \delta F, \quad \delta F = \int F_1 \delta y dx.$$

Экстремум функционала достигается, когда при любой  $\delta y$  вариация функционала равна нулю (аналог условия экстремума функции), т.е. когда

$$\int F_1(y) \delta y dx = 0. \quad (21)$$

При произвольной  $\delta y$  этот интеграл будет заведомо равен нулю, только если  $F_1(y) = 0$ . Обычно это выражение представляет собой дифференциальное уравнение, решение которого  $y(x)$  дает искомую функцию, обеспечивающую экстремум функционала. Таким образом, чтобы найти функцию, обеспечивающую экстремум функционалу, надо выразить вариацию функционала через вариацию функции и приравнять ее к нулю.

Задача на условный экстремум решается сходным образом. Пусть имеется некоторый функционал, зависящий от функции  $y(x)$  и ее производных,

например  $S = \int_a^b F(x, y, y', y'', \dots) dx$ , и мы хотим найти функцию  $y(x)$ ,

обеспечивающую его экстремум. Пусть на функцию  $y(x)$  наложено

дополнительное условие в виде уравнения  $\int_a^b G(x, y, y', y'', \dots) dx = const$ . В

вариационном исчислении доказывается, что такая задача аналогична задаче на обычный (безусловный) экстремум функционала

$$\Phi = S(x, y, y', y'', \dots) - \varepsilon G(x, y, y', y'', \dots). \quad (22)$$

где  $\varepsilon$  - некоторый постоянный множитель (*множитель Лагранжа*). Его значение определяется тем, что задача имеет решение только при некоторых строго определенных  $\varepsilon$ .

В нашем случае энергия есть функционал, зависящий от  $\Psi, \Psi'$  (вторая производная возникает из-за наличия оператора кинетической энергии):

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad \text{при условии} \quad \int \Psi^* \Psi dV = 0.$$

Образуя вспомогательный функционал (22), подставляя в него ВФ вида  $\Psi = \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$  и раскрывая детерминанты, можно с помощью (21) получить уравнение на функции  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , обеспечивающие минимальность  $E$ :

$$\boxed{\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2 \dots n}, \quad (23)$$

где

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{n_{occ}} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \text{— оператор фока, или фокиан};$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad \text{— оператор основного взаимодействия } i\text{-того}$$

электрона;

$$\hat{J}_j \varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \varphi(\mathbf{r}) \quad \text{— кулоновский оператор};$$

$$\hat{K}_j \varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\varphi_j(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) \quad \text{— обменный оператор}.$$

Уравнения (23) называются *уравнениями Хартри-Фока для систем с замкнутой оболочкой*. Функции  $\varphi_i(\mathbf{r})$  называются *одноэлектронными орбиталями (атомными или молекулярными, в зависимости от того, какая система рассматривается)*. Величины  $\varepsilon_i$  - называются *орбитальными энергиями*.

### 3.5. Особенности и основные свойства уравнений Хартри-Фока

Уравнение (23) и выражение для энергии (20) предполагают, что ВФ представляет собой детерминант для спаренных электронов (19). Такое

представление называются *ограниченный метод Хартри-Фока* (*restricted Hartree-Fock method, RHF*) или метод Хартри-Фока, ограниченный по спину. Если использовать ВФ  $\Psi_U$  для неспаренных спин-орбиталей, можно записать аналогичные выражения для *неограниченного метода Хартри-Фока* (*unrestricted Hartree-Fock method, UHF*). В этом методе пространственные орбитали для  $\alpha$  и  $\beta$  электронов будут разными.

Уравнения ХФ (23) очень напоминает стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Однако, в отличие от гамильтониана, в фокиане вместо оператора взаимодействия электронов  $1/r_{12}$  стоят кулоновский и обменный операторы, которые описывают взаимодействие электронов как *взаимодействие электрона с усредненным полем, создаваемом всеми остальными электронами*. Поэтому метод Хартри-Фока часто называют *метод среднего поля*. Таким образом, в отличие от точного гамильтониана, одноэлектронные орбитали описывают движение «квазинезависимых» электронов, движущихся в поле ядер и усредненном поле всех остальных электронов. Усредненное поле описывается в виде суммы кулоновского и обменного отталкивания с электронами на всех орбиталях системы. Еще одним отличием теории Хартри-Фока является то, что вместо одного уравнения Шредингера  $3N$  переменными необходимо решать  $N$  уравнений (23) с тремя переменными, что существенно упрощает задачу.

Возникает вопрос, как определить орбитали по уравнению (23), если фокиан сам зависит от этих орбиталей (они входят в операторы  $J$  и  $K$ ). Выход из положения нашел В.А. Фок, предложивший т.н. *процедуру самосогласования*:

1. Задать начальные приближения для орбиталей
2. Рассчитать обменные и кулоновские операторы
3. Решить уравнения ХФ (23) и получить новые (уточненные) функции и орбитальные энергии
4. Повторять пп.2-4, пока орбитальные энергии не будут мало отличаться от предыдущего шага

Подытоживая все сказанное в данном разделе, метод Хартри-Фока можно описать как совокупность следующих приближений:

1. Представление многоэлектронной ВФ в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных ВФ (орбиталей).
2. Представление межэлектронного взаимодействия в виде кулоновского и обменного операторов, описывающих взаимодействие отдельного электрона на орбитали  $i$  с усредненным полем всех остальных электронов
3. Процедуры самосогласования при решении уравнений Хартри-Фока

### 3.6. Физический смысл и свойства орбиталей в методе Хартри-Фока

Одноэлектронная орбиталь Хартри-Фока – это ВФ, описывающая пространственное распределение вероятности для отдельного электрона (в методе UHF) (или пары электронов в методе RHF). Электрон (или пара) на данной орбитали не зависит от координат других электронов, но «чувствует» усредненное поле электронов на всех других орбиталях.

Энергия системы (атома или молекулы) в методе Хартри-Фока не равна сумме энергий орбиталей. Умножим фокиан слева и справа на  $\varphi_i$  и проинтегрируем. Из уравнений ХФ следует:

$$\int_{dV} \varphi_i \hat{F} \varphi_i dV = \varepsilon_i.$$

Но поскольку  $\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n_{occ}} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ , то

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i H_{ii} + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) = E/2 + (1/2) \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Отсюда

$$E = 2 \sum_i \varepsilon_i - \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Возникает вопрос, почему энергия электронов не равна сумме орбитальных энергий. Дело в том, что энергия МО включает в себя кинетическую энергию движения электрона, потенциальную энергию притяжения к ядрам и энергию взаимодействия с полем остальных электронов.

Если суммировать энергии МО, то энергия межэлектронного взаимодействия войдет в сумму дважды. Именно это и учитывает вычитание величины  $(2J - K)$  в последней формуле.

Для орбитальных энергий выполняется т.н. *теорема Купманса*: энергия орбитали равна энергии удаления электрона из системы на бесконечное расстояние в вакуум при условии, что при удалении не происходит перестройки остальных орбиталей (адиабатический, бесконечно быстрый процесс):

$$IP_i = -\varepsilon_i.$$

Здесь  $IP_i$  – орбитальный потенциал ионизации, т.е. энергия, требуемая для удаления электрона с орбитали  $i$  на бесконечное расстояние в вакуум. Очевидно, что экспериментально наблюдаемый минимальный потенциал ионизации всей многоэлектронной системы должен быть орбитальному потенциалу ионизации высшей занятой одноэлектронной орбитали.

Поскольку бесконечно быстрых процессов не бывает, эта теорема носит приближенный характер: на практике всегда существуют отклонения от нее, даже если точность вычисления  $\varepsilon_i$  очень высока. Однако для многих систем, теорема Купманса выполняется с удовлетворительной точностью и является простым методом оценки потенциала ионизации атома или молекулы.

### 3.7. Уравнения Хартри-Фока в приближении МО ЛКАО

В виде (8) уравнения ХФ использовать неудобно – требуется решать дифференциальные уравнения, что на практике возможно только для атомов. Для молекул эти уравнения сильно упрощаются, если воспользоваться вариационным методом Ритца и искать решения в виде разложения по конечному числу одноэлектронных базисных функций, центрированных на ядрах атомов (атомных орбиталей, АО):

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j, \quad i = 1, 2, \dots, n_{occ}, \quad m \geq n_{occ}. \quad (24)$$

Здесь  $c_{ij}$  – коэффициент разложения молекулярной орбитали  $i$  по АО  $j$ .

В качестве базисных АО могут быть выбраны одноэлектронные функции, являющиеся решением уравнения Шредингера для данного атома или функции сходные с ними, но более удобные при расчетах.

Такой выбор одноэлектронных функций называется *приближением «молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей» (МО ЛКАО)*. Приближенность этого выражения обусловлена тем, что точная одноэлектронная функция не обязательно линейна относительно АО. Однако большая практика показывает, что качество этого приближения весьма высокое.

Рассмотрим полную энергию молекулы метода RHF:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} H_{ii} + \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{j<i}^{n_{occ}} (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Подставим сюда МО в виде ЛКАО и применим вариационный метод Ритца, т.е. продифференцируем по всем коэффициентам и потребуем, чтобы все производные энергии по  $c$  были равны нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial c_{ij}} = 0 \text{ (для всех } i, j \text{)}.$$

Результат будет аналогичен выражению, полученному ранее в методе Ритца:

$$\sum_{j=1}^m (F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) c_{ij} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (25)$$

Здесь  $S_{ij}$  – интеграл перекрывания между АО

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dV. \quad (26)$$

Эта величина не равна 0 или 1, как это имеет место для атома, поскольку АО  $\chi_i$  и  $\chi_j$  центрированы на разных атомах.

$F_{ij}$  – матричный элемент фокиана:

$$F_{ij} = H_{ij} + \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m c_{ij} c_{ji} (2(ij | kl) - (il | jk)). \quad (27)$$

В этом выражении:

$$H_{ij} = \int_{dV} \chi_i(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \chi_j(\mathbf{r}) dV$$

- *основной интеграл*, он учитывает вклады кинетической энергии электронов и их притяжения к ядру. Сейчас уже нельзя сказать, какому именно атому принадлежит тот или иной электрон, поскольку вклады отдельных электронов разложены по АО различных атомов.

$$(ij | kl) = \int \int_{V_1 V_2} \chi_i(1) \chi_j(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_k(2) \chi_l(2) dV_1 dV_2 \quad (28)$$

- *двухэлектронный интеграл*, он учитывает вклады межэлектронного отталкивания.

Введем вспомогательную величину, называемую *матрицей плотности*

$$P_{ij} = 2 \sum_{s=1}^{n_{occ}} c_{si} c_{sj}.$$

Суммирование ведется по занятым молекулярным орбиталям. Коэффициент 2 возникает из-за того, что на каждой занятой МО находятся 2 электрона. С использованием матрицы плотности фокиан приобретает простой вид:

$$F_{ij} = H_{ij} + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m P_{kl} \left( (ij | kl) - \frac{1}{2} (il | jk) \right). \quad (29)$$

Здесь выражения под знаком суммы представляют собой комбинации всех возможных двухэлектронных интегралов, а матрица плотности учитывает, что часть орбиталей занята, а часть – свободна. В целом первое слагаемое  $H_{ij}$  учитывает одноэлектронные вклады в энергию (кинетическую энергию и притяжение к ядрам), а вторая часть учитывает межэлектронное отталкивание.

Уравнения (25) называются *уравнения Хартри-Фока-Рутана* (или просто *уравнения Рутана*). Они были получены в середине 1950-х гг. и являются на сегодняшний день основой современной квантовой химии при описании молекулярных систем. Важное преимущество этих уравнений в том, что они

очень удобны для решения на цифровых ЭВМ, поскольку вместо дифференциальных уравнений, надо решать алгебраическую задачу на отыскание собственных значений симметричной матрицы.

Уравнения Рутана являются однородной системой линейных уравнений с  $m$  неизвестными коэффициентами  $c$  (и неизвестными пока  $\varepsilon$ ). Однородная система имеет нетривиальное решение, только если ее детерминант равен нулю:

$$\det(\mathbf{F} - \varepsilon\mathbf{S}) = 0.$$

Это уравнение накладывает условие на орбитальные энергии, которые можно найти, раскрывая определитель и решая характеристическое уравнение

$$a_n \varepsilon^n + a_{n-1} \varepsilon^{n-1} + \dots + a_0 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Корни этого уравнения дают энергии МО  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ . Подстановка по очереди этих энергий в уравнения Рутана, позволяет найти коэффициенты разложения  $c_{ij}, j = 1, 2, \dots, m$  для данной энергии  $\varepsilon_i$ . Эти коэффициенты есть описание МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Поскольку они являются описанием ВФ, знание этих коэффициентов позволяет найти все наблюдаемые свойства молекулы (с точностью, определяемой точностью приближения Борна-Оппенгеймера, Хартри-Фока и МО ЛКАО).

Часто решение секулярного уравнения представляют в виде алгебраической *обобщенной задачи на собственные значения*. Если заданы две матрицы  $A$  и  $B$ , требуется найти такой вектор, который, умножаясь на матрицы  $A$  и  $B$  дает тот же вектор с точностью до постоянного множителя:

$$\mathbf{A}u = \lambda\mathbf{B}u.$$

Вектор  $u$  называется собственным вектором (СВ) матриц, число  $\lambda$  - их собственным значением (СЗ). В базисе собственных векторов, матрицы становятся диагональными, поэтому поиск СЗ и СВ часто называют одновременной диагонализацией матриц  $A$  и  $B$ . В математике эта задача хорошо разработана и сейчас одновременная диагонализация матриц размерностью до нескольких тысяч не представляет затруднений (на компьютере). Легко видеть, что уравнение Рутана есть обобщенная задача на СЗ с матрицами  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{S}$  размерности  $(m \times m)$ :

$$\mathbf{F}c_i = \varepsilon_i\mathbf{S}c_i,$$

или, в явном виде:

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1m} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} & F_{m2} & \dots & F_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ \dots \\ c_{i,m} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{m1} & S_{m2} & \dots & S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ \dots \\ c_{i,m} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

На практике решение уравнений Рутана выполняется именно таким способом – одновременным нахождением СЗ и СВ матриц численным методом, что на компьютере гораздо проще организовать, чем последовательное решение характеристического уравнения и затем линейной системы.

Коэффициенты матриц  $F_{ij}$  и  $S_{ij}$  – матричные элементы фокиана (29) и интегралы перекрывания (26). По определению этих величин перестановка индексов  $i$  и  $j$  не изменяет их значения. Следовательно, матрицы являются симметричными. Поскольку СЗ симметричных матриц всегда действительные, величины  $\varepsilon_i$  всегда действительны. Они называются *энергиями МО*.

В результате решения уравнений Рутана получаются  $m$  орбитальных энергий  $\varepsilon_i$  и  $m$  векторов  $\mathbf{c}_i$ , каждый из которых представляет собой разложение молекулярной орбитали по орбиталям атомного базиса (см. формулу (24)). Векторы  $\mathbf{c}_i$  называются *коэффициентами разложения МО по АО*.

Поскольку в системе  $n$  электронов и, как мы предполагали выше, все они заселяют МО парами (ограниченный метод Хартри-Фока), то из  $m$  МО заселено только  $n_{occ}$  ( $n_{occ} = n/2$ ,  $m \geq n_{occ}$ ). МО, заселенные электронами, называются *занятыми МО*, остальные – *виртуальными МО*. Предполагается, что электроны заполняют МО, начиная с низших энергий. Такой способ заселения называется *принцип Aufbau* (от нем. *Aufbau* – построение). Он подходит для большинства молекул в основном состоянии, однако нарушается в случаях возбужденных состояний молекул и ряде неклассических атомно-молекулярных комплексов (например, комплекс внедрения азота внутрь сферы фуллерена  $C_{60}@N$ ).

Наивысшая по энергии занятая МО называется *высшая занятая МО* (*ВЗМО*, англ. аббревиатура *HOMO* – *highest occupied molecular orbital*), следующая за ней – *низшая вакантная (свободная) МО* (*НВМО* или *НСМО*, англ. аббревиатура *LUMO* или *LVMO* – *lowest unoccupied (vacant) molecular orbital*).

Как и в случае дифференциальных уравнений Хартри-Фока, электронная энергия молекулы не равна сумме одноэлектронных энергий, т.е. энергий МО, заселенных электронами. Электронная энергия в методе Рутана наиболее просто выражается в виде (запись в атомных единицах):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m P_{ij} (F_{ij} + H_{ij}).$$

Полная энергия молекулы есть сумма электронной энергии и энергии отталкивания ядер, т.е. (в атомных единицах):

$$E_{tot} = E + E_{NN} = E + \sum_{A=1}^{N_A-1} \sum_{B=A+1}^{N_A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.$$

Описанную выше совокупность приближений часто называют *метод МО ССП* (молекулярных орбиталей самосогласованного поля).

Итак, чтобы рассчитать свойства молекулы в приближении МО ССП, необходимо:

1. Задать базис атомных орбиталей, т.е. выбрать удобные функции  $\chi_i$ , которые обеспечивают достаточную точность разложения МО и, одновременно, обеспечивают простоту вычисления молекулярных интегралов.
2. Вычислить молекулярные интегралы  $S_{ij}, H_{ij}, (ij | kl)$
3. Задать начальное приближение для матрицы плотности (т.е. начальные значения коэффициентов  $c_{ij}$ ). Обычно это выполняется путем решения вспомогательной задачи, в которой пренебрегают межэлектронным взаимодействием.
4. Используя вычисленные значения интегралов и матрицы плотности, сформировать фокиан  $F_{ij} = H_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} \left( (ij | kl) - \frac{1}{2} (il | jk) \right)$
5. Решить уравнения Рутана  $\mathbf{F}c = \varepsilon \mathbf{S}c$ , т.е. определить энергии МО и коэффициенты их разложения по АО:  $\varepsilon_i, c_{ij}$
6. Полученные значения орбитальных энергий и матрицы плотности сравнить с предыдущей итерацией. Если различие большое, повторить итерацию, начав с п.3 (т.е. сформировать новую матрицу плотности и решить уравнения Рутана). Если энергии и матрица плотности на новой итерации изменяются мало, закончить итерации.

7. Найти полную энергию системы (сумма электронной энергии и энергии отталкивания ядер)

$$E_{tot} = E + E_{NN}$$

и, если требуется, другие свойства молекулы.

## Глава 4

### Описание химических свойств на основе молекулярной волновой функции

#### 1.1. Молекулярные свойства, определяемые электронной ВФ

Электронная и полная (электронно-ядерная) энергия молекулы даются выражениями

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m P_{ij} (F_{ij} + H_{ij}) \quad \text{или} \quad E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E_{tot} = E + E_{NN}.$$

Потенциал ионизации в соответствие с теоремой Купманса есть

$$IP = -\varepsilon_{НОМО}.$$

Плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства. В силу свойств детерминанта Слейтера и взаимной ортогональности решений уравнений Хартри-Фока (Рутана) *вероятность нахождения электрона в данной точке молекулы складывается из вкладов отдельных МО* (плотностей, соответствующих отдельным одноэлектронным орбиталям):

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \frac{dP(\mathbf{r})}{dV} = |\Psi(\mathbf{r})|^2 = \sum_{i=1}^{n_{occ}} n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_{i=1}^{n_{occ}} n_i \rho_i(\mathbf{r}).$$

Здесь  $n_i$  – число электронов на данной МО. Если все электроны спарены, то  $n_i=2$  для любого  $i \leq n_{occ}$ . Если также считать, что все АО действительные, то:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m c_{ik} c_{il} \chi_k(\mathbf{r}) \chi_l(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m P_{kl} \chi_k(\mathbf{r}) \chi_l(\mathbf{r}),$$

где  $P_{kl}$  – элемент матрицы плотности.

Таким образом, определив матрицу плотности в ходе решения уравнений Рутана (после того как сошлась процедура самосогласования) и зная базисные

функции (которые мы сами выбрали перед началом расчета), по вышеприведенной формуле можно найти вероятность нахождения электрона в любой точке пространства. Эта вероятность нормирована на число электронов (ее интегрирование по всему пространству даст  $n$ ).

Дипольный момент молекулы (и другие мультипольные моменты) для описания межмолекулярных взаимодействий аналогично плотности складывается из вкладов отдельных МО:

$$\mu = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \int_V \varphi_i \hat{\mu} \varphi_i dV$$

$$\mu_z = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \int_V \varphi_i z \varphi_i dV = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m c_{ik} c_{il} \int_V \chi_i z \chi_j dV = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m P_{kl} \int_V z \chi_k \chi_l dV$$

Знание энергии молекулярных орбиталей позволяют оценить нуклеофильные и электрофильные свойства молекул.

Если  $\varepsilon_{HВМО} > 0$ , возбуждение электрона на виртуальную орбиталь невыгодно (электрону выгоднее удалиться или перейти к другой молекуле, где ВЗМО ниже). Такая молекула проявляет нуклеофильные свойства и называется *нуклеофилом*.

Если  $\varepsilon_{HВМО} < 0$ , молекуле выгодно присоединять электроны от других молекул. Такая молекула называется *электрофилом* и проявляет электрофильные свойства во многих реакциях.

Чем выше положительная  $\varepsilon_{HВМО}$ , тем сильнее нуклеофильные свойства. Чем выше отрицательная, тем сильнее электрофильные свойства. Оценка этих свойств имеет большое значение в органических реакциях, поскольку многие реакции протекают значительно быстрее в случае взаимодействия электрофилов с нуклеофилами и тем быстрее, чем более эти свойства выражены.

## 1.2. Заряды атомов

Заряд атома в молекуле естественно определить как

$$Q_A = Z_A - q(A) ,$$

где  $Z_A$  – заряд ядра,  $q(A)$  – заряд электронов, принадлежащих атому А. Однако для атома в составе молекулы принадлежность электронов именно данному атому нельзя определить однозначно. Вследствие этого, *понятие заряда атома в квантовой химии не является строго определенным*. Существует множество вариантов такого определения. Наиболее известны из них методы Малликена, Лёвдина, Бейдера, и метод орбитальных зарядов. Каждый из них дает различающиеся величины, которые лучше применимы в той или иной области химии.

### Заряды по Малликену

Для двухатомной молекулы вероятность обнаружить электрон в данной точке пространства определяется коэффициентами молекулярных орбиталей. Допустим, что МО складывается из двух базисных АО, одна из которых принадлежит атому А, другая – В. Плотность электронов определяется квадратом волновой функции. При возведении в квадрат возникает интерференционный член, который невозможно отнести тому или иному атому. Американский физик Малликен предложил делить возникающую интерференционную плотность между атомами пополам:

$$\varphi_i = c_{iA}\chi_A + c_{iB}\chi_B$$

$$\varphi_i^2 = \underbrace{c_{iA}^2\chi_A^2}_{\text{ЭП} \subset A} + \underbrace{c_{iB}^2\chi_B^2}_{\text{ЭП} \subset B} + \underbrace{2c_{iA}c_{iB}\chi_A\chi_B}_{50\% \subset A, 50\% \subset B}$$

$$q_i^A = \int_{dV \subset A} \varphi_i^2 dV = \underbrace{c_{iA}^2}_{\text{ЭП} \subset A} + \underbrace{c_{iA}c_{iB}S_{AB}}_{50\% \subset A}$$

$$q^A = 2 \sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} q_i^A \quad \text{– заряд электронов, принадлежащих атому}$$

В общем случае многоатомной молекулы заряд электронов, принадлежащих атому А есть:

$$q^A = 2 \sum_{i=1}^{n_{\text{occ}}} \left( \sum_{k \in A} c_{ik}^2 + \sum_{k \in A} \sum_{l \notin A} c_{ik}c_{il}S_{kl} \right).$$

### Заряды по Лёвдину

Другой способ отнесения электронов в молекуле к данному атому был предложен шведским физиком Лёвдиным. Идея этого метода состоит в том, что после расчета МО, проводится т.н. ортогонализация базисных функций, которая формально заключается в умножении каждой функции на матрицу, равную квадратному корню из матрицы интегралов перекрывания (операция взятия функции от матрицы определяется в математике особым способом):

$$\tilde{\chi}_i = \chi_i S^{1/2}.$$

В новом базисе интегралы перекрывания исчезают (матрица перекрывания становится единичной):

$$\int_V \tilde{\chi}_i \tilde{\chi}_j dV = S^{1/2} \left( \int_V \chi_i \chi_j dV \right) S^{1/2} = S^{1/2} S S^{1/2} = \delta_{ij}.$$

Если выразить рассчитанные коэффициенты МО в новых базисных АО, то при возведении ВФ в квадрат не возникают интерференционных членов (новые базисные АО взаимно ортогональны) и заряды на атомах разделяются между атомами точно (в формуле зарядов по Малликену пропадает второе слагаемое):

$$q^A = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \sum_{k \in A} \tilde{c}_{ik}^2.$$

### Заряды по Бейдеру

Одним из наиболее физически обоснованных методов определения атомных зарядов является метод «Атомов в молекулах» (*Atoms-in-Molecules, AIM*), предложенный канадским квантовым химиком Ричардом Бейдером [2]. В этом методе электронная плотность молекулы рассматривается как функция трех координат  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z)$ . Эта функция имеет максимумы вблизи атомов, в то время как между атомов находятся поверхности «водораздела» (долины, разделяющие возвышения), которые считаются естественными границами электронной плотности между атомами. Эти границы (поверхности водораздела)  $S(\mathbf{r})$  определяются как множества точек, которые удовлетворяют уравнению:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0,$$

где  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\mathbf{k}$  – лапласиан электронной плотности, а  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  – единичный вектор, нормальный к поверхности  $S(\mathbf{r})$  в данной точке. Знак умножения понимается как скалярное умножение двух векторов. Электронный заряд находится путем интегрирования по пространственной области, принадлежащей атому (атомному бассейну). Такое определение заряда всегда однозначно, свободно от выбора базисных АО, по которым раскладываются заряды, а сами заряды по Бейдеру хорошо коррелируют со многими физическими свойствами молекул. Кроме того, подобный анализ электронной плотности позволяет провести анализ возникающих в молекуле химических связей в терминах особых точек поверхности  $\rho(\mathbf{r})$ , наличие или отсутствие которых означает наличие или отсутствие связи между атомами. В целом, этот метод является наиболее последовательным способом определения атомного заряда. Его недостатком является сложность вычисления зарядов, поскольку требует довольно значительных временных затрат и сложных программ для установления границ бассейнов.

### Орбитальные заряды

Если пренебречь неортогональностью базисных функций, центрированных на разных атомах, то вероятность нахождения электронов вблизи атомов будет определяться диагональными элементами матрицы плотности:

$$Q^A = Z_A - \sum_{k \in A} P_{kk}$$

Такое определение зарядов атома называется *орбитальным зарядом* атома. Эта величина может быть применима только в тех методах, в которых решение уравнения Хартри-Фока основано на приближении т.н. *нулевого дифференциального перекрытия*

$$\chi_i \chi_j = 0$$

Ранее на этом приближении было основано большое число упрощенных квантовохимических методов. В настоящее время большинство из этих методов вышло из употребления. В частности, такой способ определения зарядов применим к методу Хюккеля. Преимуществом такого метода определения

зарядов является его чрезвычайная простота, что позволяет проводить вычисления даже без использования компьютера.

Суммируя сказанное выше относительно расчета атомных зарядов, можно сделать несколько заключений. При анализе электронной плотности в молекуле в терминах атомных зарядов, следует помнить:

понятие атомного заряда (для атома в составе молекулы) в квантовой химии не является строго определенным.

Атомный заряд, определяемый квантовохимически, зависит от:

- выбранной схемы определения атомного заряда;
- базисного набора АО и квантовохимического метода расчета электронной структуры;
- координат и природы атомов в молекуле.

Выбор той или иной схемы расчета атомных зарядов должен выполняться в зависимости от требований исследования. В большинстве случаев для качественных выводов относительно реакционной способности вполне приемлемо использование зарядов по Малликену или заряды по Левдину. В случае, когда требуется более прецизионный или физически-обоснованный анализ, разумно выбирать метод AIM. Орбитальные заряды обычно используются при расчетах простыми полуэмпирическими методами (например, методом Хюккеля).

Вместе с тем, само по себе распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z)$  определяется в ходе квантовохимического расчета строго определенно и однозначно, хотя и зависит от используемого для расчета квантовохимического метода и базисного набора, а также от природы молекулы.

### 1.3. Порядки связи и валентности атомов

Понятие заряда атома по Малликену можно обобщить для описания связей в молекуле. Электронный заряд атома по Малликену определяется квадратом ВФ, приписываемой атому, т.е. плотностью вероятности нахождения электронов на этом атоме:

$$P_{AA} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \left( \sum_{k \in A} c_{ik}^2 + \sum_{k \in A} \sum_{l \notin A} c_{ik} c_{il} S_{kl} \right),$$

Аналогично плотность вероятности нахождения электрона на связи между атомами А-В определим по формуле:

$$P_{AB} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \left( \sum_{k \in A} \sum_{l \in B} c_{ik} c_{il} S_{kl} \right).$$

Эта величина может рассматриваться как количество электронов, образующих связь, и часто называется *порядком связи по Малликену*. Она является качественной оценкой прочности ковалентной связи.

Сумма порядков связи для отдельного атома, очевидно, будет оценкой *валентности атома*:

$$V_A = \sum_{B \neq A} P_{AB}$$

Аналогично можно ввести заселенности не только для атомов и связей, но и отдельных орбиталей:

$$P_{kk} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \left( c_{ik}^2 + \sum_{l \in A} c_{ik} c_{il} S_{kl} \right)$$

$$P_{kl} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} c_{ik} c_{il} S_{kl}$$

Вычисление матриц порядков связи и валентностей атомов подобным образом называется *анализом заселенности по Малликену*.

Как и заряд атома, способ определения порядка связи неоднозначен. Часто используются т.н. *орбитальные порядки связи*, получаемые непосредственно из матрицы плотности в пренебрежении неортогональностью АО:

$$P_{AB} = \sum_{k \in A} \sum_{l \in B} P_{kl}$$

#### 1.4. Описание химического взаимодействия на основе анализа молекулярных орбиталей

Рассмотрим описание молекулы  $H_2$  на основе метода Хартри-Фока-Рутана. Ориентируем молекулу по оси  $OZ$ , ее центр масс поместим в начало координат. В качестве базиса выберем две  $1s$ -орбитали водорода. В этом базисе уравнения ХФР есть:

$$\begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{BA} & F_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix}$$

Вследствие симметрии атомов  $F_{AA} = F_{BB}$ . Матрицы  $F$  и  $S$  симметричны (т.к. эрмитовы и действительны), следовательно  $F_{AB} = F_{BA}$ ,  $S_{12} = S_{21} = S$ . Если базисные функции нормированы, то  $S_{11} = S_{22} = 1$ . Тогда уравнения ХФР:

$$\begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{AB} & F_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix}, i=1,2.$$

или

$$\begin{pmatrix} F_{AA} - \varepsilon_i & F_{AB} - \varepsilon_i S \\ F_{AB} - \varepsilon_i S & F_{AA} - \varepsilon_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix} = 0, i=1,2. \quad (30)$$

Это – линейная однородная система, которая имеет нетривиальное решение, только если детерминант матрицы равен нулю, т.е.

$$\begin{aligned} (F_{AA} - \varepsilon)^2 - (F_{AB} - \varepsilon S)^2 &= 0 \\ \varepsilon^2(1 - S^2) + 2(F_{AB}S - F_{AA})\varepsilon + (F_{AA}^2 - F_{AB}^2) &= 0. \end{aligned}$$

Решая это квадратное уравнение (рекомендуется проделать это самостоятельно), получаем выражения для энергии:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S} \\ \varepsilon_2 &= \frac{F_{AA} - F_{AB}}{1 - S} \end{aligned}$$

В этих выражениях величины  $F < 0$ ,  $S > 0$  поэтому  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ . Для исходных атомов энергии электронов в атоме водорода  $\varepsilon_0 = h_{AA}$ . Подставляя поочередно энергии  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  в уравнения (30), получаем два вектора  $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ , которые с точностью до постоянного множителя равны  $(1, 1)$  и  $(1, -1)$ . Таким образом, разложения МО по базисным АО есть:

$$\varphi_1 = \chi_A + \chi_B$$

$$\varphi_2 = \chi_A - \chi_B$$

Строгий расчет энергий и коэффициентов МО, выполненные для этой молекулы известной квантовохимической программой Gaussian03 при использовании базисных орбиталей типа STO-3G (расчета RHF/STO-3G, см. главу 7) дает следующие результаты:

Molecular Orbital Coefficients:							
		1	2				
		(SGG)--O	(SGU)--V				
Eigenvalues	--	-0.59117	0.70309	←	Номер МО		
				←	Симметрия и заселенность МО		
				←	Энергия МО		
1	1	H	1S	0.54562	1.24908	←	Коэффициенты МО
2	2	H	1S	0.54562	-1.24908		

Здесь коэффициенты МО отличны от единицы, поскольку программа нормирует МО с учетом неортогональности базиса, однако с точностью до нормировки эти коэффициенты совпадают с векторами (1, 1) и (1, -1).

Соотношение исходных энергий атомов и энергий МО можно изобразить в виде диаграммы (см. Рис. 4).

Хотя точные математические выражения для энергий орбиталей в методе МО являются громоздкими, их анализ позволяет сформулировать следующие правила:

1.  $\Delta\varepsilon_2 > \Delta\varepsilon_1$  (*дестабилизация орбиталей при взаимодействии сильнее, чем стабилизация*). Если взаимодействуют заполненные орбитали – они отталкиваются, т.к. энергия системы дестабилизируется (т.н. обменное отталкивание заполненных оболочек).
2.  $\Delta\varepsilon \sim S$  (*чем больше перекрытие взаимодействующих орбиталей, тем больше их изменение энергии при взаимодействии*).
3.  $\Delta\varepsilon \sim \varepsilon_0(A) - \varepsilon_0(B)$  (*чем ближе взаимодействующие уровни по энергии, тем больше их расщепление уровней при взаимодействии*).
4.  $\Delta\varepsilon \sim F_{ab}$  (*расщепление уровней тем больше, чем больше недиагональный элемент фокиана*).

МО, энергия которых понижается при образовании молекулы, называются *связывающими*, энергия которых повышается – *разрыхляющими*, энергия которых не изменяется – *несвязывающими*.

Эта классификация не является абсолютно строгой. В сложных молекулах МО образуются сразу несколькими АО. Часть из них может повышать энергию, часть понижать. Таким образом, одна и та же МО будет связывающей относительно одних и разрыхляющей относительно других. Существует другая классификация: связывающая МО – та, заселение которой вызывает понижение полной энергии молекул. Разрыхляющая – та, заселение которой повышает энергию молекул. Однако и эта классификация несвободна от недостатков, т.к. изменение заселения одной МО вызывает перераспределение энергий всех остальных МО.

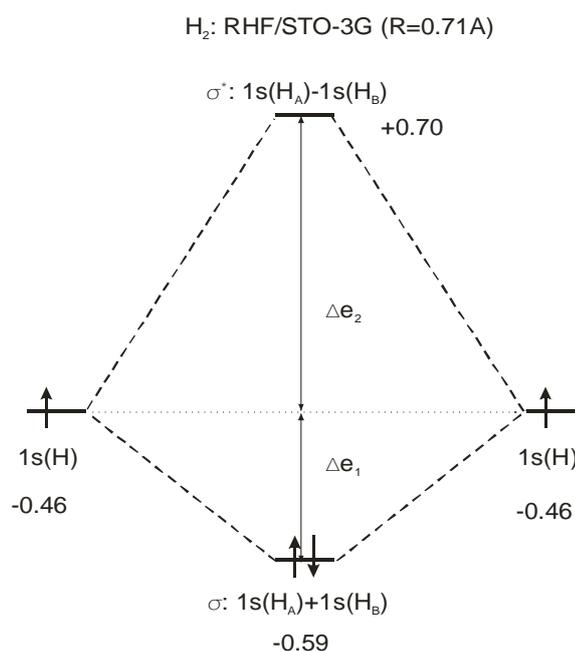


Рис.4. Диаграмма взаимодействия одноэлектронных уровней при образовании молекулы H<sub>2</sub> из атомов.

Эту ситуацию иллюстрирует еще один пример. Рассмотрим образование химической связи в молекуле HF. Молекула ориентирована вдоль оси OZ, декартовы координаты атомов (в Å):

Atom	X	Y	Z
H	0.000000	0.000000	0.000000
F	0.000000	0.000000	0.925400

Расчет этой системы на уровне RHF/STO-3G дает следующие результаты:

Molecular Orbital Coefficients:

			1	2	3	4	5	6
			0	0	0	0	0	V
Eigenvalues	--		-25.900	-1.468	-0.582	-0.463	-0.463	0.620
1	H	1S	-0.005	<b>0.156</b>	<b>-0.524</b>	0.000	0.000	<b>1.082</b>
2	F	1S	<b>0.994</b>	<b>-0.249</b>	-0.081	0.000	0.000	0.083
3		2S	0.022	<b>0.938</b>	<b>0.429</b>	0.000	0.000	<b>-0.549</b>
4		2PX	0.000	0.000	0.000	<b>1.000</b>	0.000	0.000
5		2PY	0.000	0.000	0.000	0.000	<b>1.000</b>	0.000
6		2PZ	-0.002	-0.087	<b>0.701</b>	0.000	0.000	<b>0.822</b>

1            2            3            4            5            6  
**1s (F)   ~2s (F)    $\sigma(-1s(H)+2s(F)+2Pz(F))$**   
  
**2Px (F)   2Py (F)**  
  
 **$\sigma^*(1s(H) - (2s(F) - 2Pz(F)))$**

Диаграмма МО при образовании HF из атомов H и F показана на Рис.5.

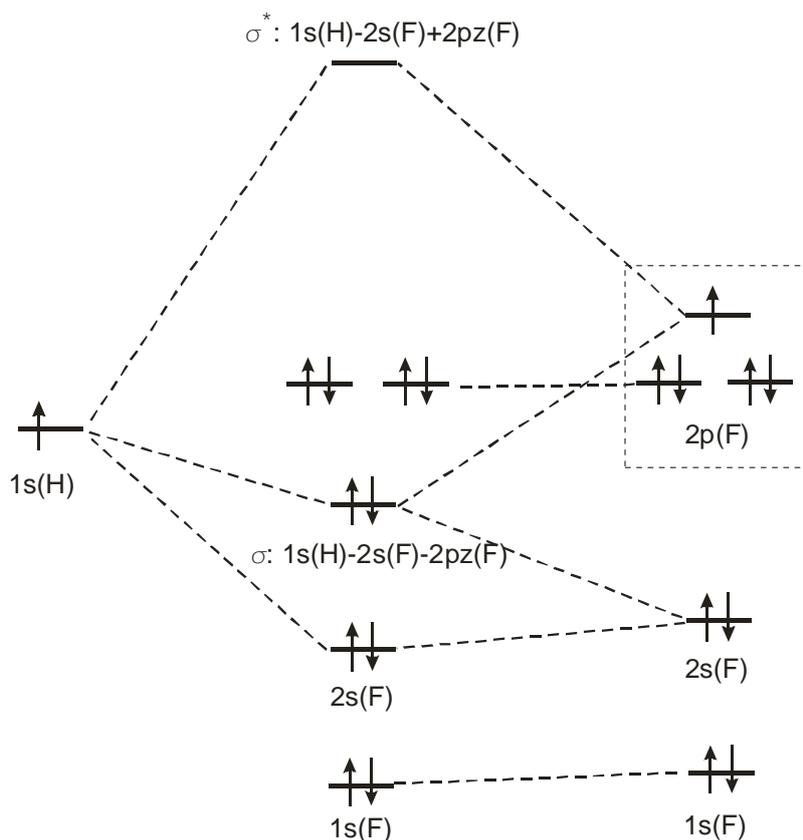


Рис. 5. Диаграмма взаимодействия АО при образовании молекулы HF. Пунктир показывает, что данные АО входят в МО с высокими весами. Незаполненные вырожденные  $p$ -орбитали атома в рамках ОХФ не могут быть представлены однозначно в виде последовательности уровней

На диаграмме видно, что часть АО понижает свою энергию при вхождении в МО, часть – повышает. При этом большой и примерно одинаковый вклад  $s$  и  $p_z$  АО атома F в МО 3 и 6 позволяет интерпретировать возникающие МО (3 и 6) как взаимодействие между  $s(H)$  и смешанной МО  $sp_z(F)$ , которая в этом случае называется *sp-гибридной*. Взаимодействие  $s(H)$  с гибридной АО приводит к двум МО, одна из которых имеет характер  $s(H)-sp_z(F)$ , а другая  $s(H)+sp_z(F)$ . Термин «гибридная орбиталь» не имеет четкого количественного определения и используется для качественной характеристики структуры МО. Далеко не всегда можно представить МО в виде комбинации гибридных АО, однако в ряде случаев такое описание оказывается удобным.

Строгая классификация химического взаимодействия на основе взаимодействия МО (т.е. описание МО как результата взаимодействия двух атомных или гибридных орбиталей) не всегда может быть проведена однозначно. Однако, во многих случаях, когда это удается сделать, это

позволяет получить наглядную интерпретацию, дающую качественную картину протекающих химических процессов.

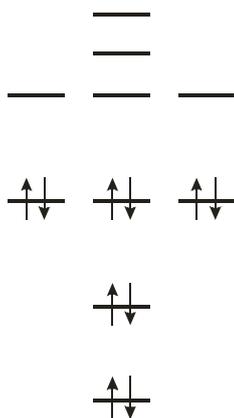
Несмотря на то, что качественная теория взаимодействия МО не всегда дает однозначную картину химического взаимодействия, расчет энергий МО и молекулы в целом по уравнениям ХФР всегда однозначен. Энергия молекулы всегда является строго определенной величиной, которая зависит только от типа атомов и их взаимного расположения в пространстве, а также от выбранного базиса АО. При этом следует помнить, что сравнение молекулярных энергий и энергий МО для двух молекул имеет смысл, только если их расчет произведен в одном и том же базисе АО.

Возникает вопрос, почему с  $1s(\text{H})$  не взаимодействуют  $p_x, p_y$  фтора? Ответ на это вопрос дает анализ симметрии орбиталей. Легко заметить, что  $1s(\text{H})$  и  $p_x, p_y(\text{F})$  имеют разную симметрию относительно оси молекулы:  $s$ -АО осесимметрична, а  $p$ -АО изменяют знак при повороте на  $180^\circ$  относительно оси молекулы). Вследствие этого интеграл по углу поворота от их произведения равен нулю. Поскольку интеграл перекрывания  $S$  этих АО равен нулю при любом  $R$ , они не изменяют энергию при сближении атомов (являются несвязывающими). Подробнее свойства симметрии орбиталей и ее влияние на решения молекулярного уравнения Шредингера и реакционную способность молекул будет рассмотрен ниже.

#### 4.5. Гибридизация орбиталей

Давно было замечено, что расчет в рамках МО ССП часто дает неэквивалентные МО для соединений, которые обладают абсолютно эквивалентными связями.

В качестве примера рассмотрим молекулу метана  $\text{CH}_4$ . Экспериментальные исследования приводят к выводу о наличии в молекуле четырех эквивалентных связей С-Н, в то время как МО этой молекулы неэквивалентны:



Возникает вопрос – почему четыре неэквивалентные орбитали соответствуют 4 эквивалентным связям? Ответ на этот вопрос в середине XX в. попытался дать американский физик Полинг, который предложил *концепцию гибридизации*. Первоначально гибридизация рассматривалась как физический процесс возбуждения  $2s$  электрона углерода на свободную  $p$ -АО и образования т.н. «валентного состояния» атома, в котором атом способен к образованию химических связей. Затем образующиеся однократно заселенные АО  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  смешиваются, образуя 4 эквивалентных комбинации *гибридных АО* (ГАО). При этом образование ГАО рассматривалось как результат требования максимального перекрывания образуемых ГАО с  $1s$ -АО атомов Н (т.н. правило максимального перекрывания), поскольку наибольшее перекрывание соответствует максимальному понижению энергии образующейся связывающей МО. Образующиеся в результате такого смешивания  $s$ -АО и равных долей  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ -АО называются  $sp^3$ -гибридными АО. Аналогично, максимальное перекрывание трех  $s(H)$ -АО в плоскости  $OXY$  с  $s$ ,  $p_z$ ,  $p_x$ -АО и с двух  $s(H)$ -АО на оси  $OY$  с  $s$ ,  $p_z$ -АО позволяет говорить об образовании  $sp^2$  или  $sp$ -гибридных АО (см. Рис.6).

В настоящее время концепция валентного состояния практически вышла из употребления, поскольку это состояние атома является ненаблюдаемым, и рассматривается только как вспомогательное математическое построение. Тем не менее, идея гибридизации привела к появлению исключительно полезной для органической химии качественной модели, в которой все или почти все взаимодействия в органических молекулах рассматриваются на основе взаимодействия  $sp^3$ ,  $sp^2$  или  $sp$ -ГАО углерода и гетероатомов между собой или с  $s$ -АО водорода. В последующем концепция гибридизации была распространена и на атомы с  $d$ -орбиталями, и широко применяется в теории строения координационных соединений.

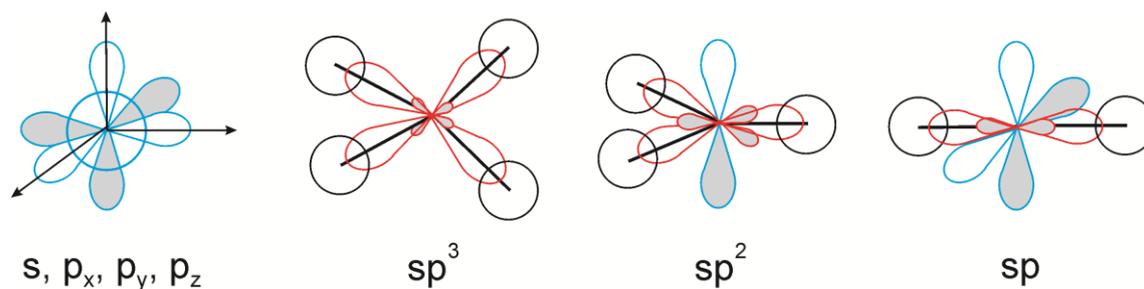


Рис. 6. Смешивание действительных водородоподобных  $s, p_x, p_y, p_z$ -АО с образованием  $sp^3, sp^2, sp$ -ГАО для обеспечения максимального перекрытия с четырьмя, тремя и двумя  $s$ -АО атомов Н

Применение концепции гибридизации в органической химии основано на эмпирическом факте, что углеродные фрагменты в органических молекулах сохраняют свою индивидуальность и структуру в одном из трех состояний углерода:  $sp^3, sp^2, sp$ . При этом образование двойной связи  $C(sp^2)=C(sp^2)$  выгоднее, чем двойной связи  $C(sp^3)=C(sp^3)$ , а образование связи C-H возможно только с ГАО углерода ( $sp^3, sp^2$  или  $sp$ ). Последние утверждения не имеют строгого и простого теоретического обоснования, хотя численные расчеты подтверждают это.

Со временем обнаружилось, что концепция гибридизация с этими простыми правилами приводит к принципиальным трудностям описания химической структуры.

Во-первых, за пределами органической химии возникает значительное количество исключений – молекул, структура которых не подчиняется простым правилам гибридизации. Еще более это выражено в случае  $spd$ -гибридизации.

Во-вторых, возникает принципиальный вопрос – что заставляет молекулу принимать форму, соответствующую определенным ГАО. Другими словами, ГАО подстраиваются под наиболее выгодную структуру молекулы или форма молекулы подстраивается под форму ГАО? Этот вопрос является очень глубоким и до сих пор не имеет принципиального решения в современной квантовой химии.

Еще одна трудность теории гибридизации – невозможность объяснения электронных спектров (УФ и оптических), поскольку в этих спектрах проявляются переходы электронов между уровнями энергии, соответствующими МО, которые не равны по энергии, а не эквивалентными ГАО.

В настоящее время теория гибридизации исключительно широко применяется в теоретической органической химии, поскольку число «исключений» для атома углерода невелико. Однако для предсказания структуры других соединений эта концепция должна применяться с осторожностью.

С точки зрения квантовой химии, гибридизация представляет собой переход от базиса АО  $\chi_i$  к новому базису  $\chi_i^G$  ГАО, каждая из которых является линейной комбинации исходных АО:

$$\chi_i^G = u_{i1}\chi_1 + u_{i2}\chi_2 + \dots + u_{im}\chi_m.$$

Например,  $sp^3$ -ГАО можно записать в виде

$$\begin{aligned}\chi_1^{sp3} &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), & \chi_2^{sp3} &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z), \\ \chi_3^{sp3} &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), & \chi_4^{sp3} &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z);\end{aligned}$$

$sp^2$ -ГАО:

$$\begin{aligned}\chi_1^{sp2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x), & \chi_2^{sp2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_y\right), \\ \chi_3^{sp2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_y\right), & \chi_4 &= p_z;\end{aligned}$$

$sp$ -ГАО:

$$\chi_1^{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_y), \quad \chi_2^{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_y), \quad \chi_3 = p_x, \quad \chi_4 = p_z.$$

Молекулярные орбитали, получающиеся в результате диагонализации матрицы Фока, называются *каноническими МО* (КМО), им соответствуют векторы  $c_i$  коэффициентов разложения по АО

$$\varphi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + \dots + c_{im}\chi_m,$$

причем каждой КМО соответствует собственная орбитальная энергия  $\varepsilon_i$ . Операция перехода к базису ГАО соответствует действию на вектор коэффициентов  $c_i$  унитарного (ортогонального в случае действительных АО)

оператора  $\mathbf{U}$ , физический смысл которого – поворот в  $m$ -мерном пространстве АО:

$$\mathbf{c}_i^{GAO} = \mathbf{U}^+ \mathbf{c}_i.$$

Унитарные операции не приводят к изменению энергии молекулы и, следовательно, можно представлять МО в базисе любых ГАО без изменения состояния молекулы, что очень удобно. Однако существенным недостатком ГАО является то, что им нельзя приписать какую-либо конкретную собственную энергию. Канонические МО соответствуют диагональному виду матрицы фокиана, именно поэтому каждой МО и может быть поставлена в соответствие собственная энергия  $\varepsilon_i$ . При переходе к ГАО, фокиан перестает быть диагональным и новым МО в базисе ГАО уже нельзя сопоставить собственную энергию:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \dots & \\ & & & \varepsilon_m \end{pmatrix}_{KMO} \rightarrow \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1m} \\ f_{12} & f_{22} & \dots & f_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{m1} & f_{m2} & \dots & f_{mm} \end{pmatrix}_{GAO}.$$

Еще одним недостатком ГАО является то, что без нахождения конечной (наиболее выгодной) структуры молекулы, невозможно строго предсказать какие ГАО следует выбирать для нее. Как было сказано выше, форму ГАО (т.е. вид матрицы  $\mathbf{U}$ ) легко предсказать в случае органических соединений углерода и некоторых других соединений. Однако в общем случае нет никаких строгих правил, по которым можно *a priori* определить, какие гибридные состояния будут характеризовать атомарные фрагменты данной молекулы.

Таким образом, концепция гибридизации остается удобной средством интерпретации результатов квантовохимического расчета и хорошо описывает свойства ряда соединений (органические молекулы, некоторые неорганические соединения и координационные комплексы), но обладает ограниченными предсказательными возможностями при описании структуры молекул в общем случае. В настоящее время наиболее точное предсказание структуры молекул достигается на основе исследования их поверхностей потенциальной энергии (см. далее).

До настоящего времени ведутся теоретические исследования, направленные на решение проблемы предсказания формы молекулы и попытки

установить имеют ли молекулярные уравнения Шредингера какую-то скрытую математическую структуру, которая в определенных случаях проявляется (а иногда и доминирует) при образовании молекулярной волновой функции. В Нижнем Новгороде исследования подобного рода проводятся в ИПФ РАН д.ф.-м.н. А.В. Бурениным (см. [3]).

В вычислительной химии концепция гибридизации также широко используется во многих упрощенных методах определения структуры и свойств молекул на основе классической механики и электростатики (т.н. методов *молекулярной механики*), где она рассматривается по сути как удобный способ аппроксимации молекулярной энергии в зависимости от координации атомов.

#### 4.6. Интерпретация МО в терминах химических связей

Как было показано на примере молекулы  $\text{CH}_4$  в предыдущем разделе, канонические МО хорошо описывают физические свойства молекулы (распределение электронной плотности, потенциалы ионизации, дипольные моменты, энергии возбуждения), но вызывают трудности при интерпретации свойств молекул в терминах химических связей. В частности, их форма и расположение в пространстве часто не согласуется с направлениями химических связей и не отражают расположение валентных штрихов в структурной формуле данной молекулы. Эта проблема породила большое число теоретических работ по разработке методов анализа МО в терминах химических связей, порядков связей и валентностей. Одно из таких направлений принято называть теориями локализации электронной плотности.

Как описано выше, канонические МО могут быть преобразованы посредством унитарного преобразования  $U$  без изменения энергии и других наблюдаемых электронных свойств молекулы. Возникает идея отыскать такую матрицу  $U$ , которая бы привела МО к виду, легко интерпретируемому в терминах химических связей, например, потребовать, чтобы в ковалентно-связанных молекулах МО были локализованы вдоль межатомных связей. Такие МО называются *локализованными МО* (ЛМО). Эти преобразования можно осуществить, потребовав, например, чтобы при унитарном преобразовании среднее расстояние между парами электронов на разных ЛМО было максимальным, т.е. чтобы

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = \sum_{i>j} \int_V \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rightarrow \max .$$

Такой метод нахождения ЛМО называется *локализацией по Бойсу*. Альтернативный метод нахождения ЛМО состоит в том, чтобы минимизировать кулоновское отталкивание электронов на различных ЛМО:

$$\langle \frac{1}{r_{ij}} \rangle = \sum_{i>j} \int_V \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rightarrow \min .$$

Этот способ нахождения ЛМО называется *локализацией по Рюденбергу* (или Эдмистону-Рюденбергу). В обоих методах получаются сходные результаты, образующиеся ЛМО представляют собой орбитали, вытянутые вблизи линий соединяющих связанные атомы. При этом, например, кратные С=С связи в этилене становятся эквивалентными, т.е., образуется пара изогнутых ЛМО, в которых смешаны  $\sigma$  и  $\pi$ -МО. Этот и аналогичные факты приводят к отличиям от классической концепции органической химии и ограничивают применение данных методов локализации для интерпретации результатов квантовохимических расчетов. От этого недостатка свободен *метод локализации Пипека-Мези*, в котором искомое преобразование МО проводится так, чтобы обеспечить максимум суммы квадратов атомных (например, малликеновских) зарядов. Кроме описанных выше схем локализации известно большое количество альтернативных методов.

Следует отметить, что идеи методов локализации Бойса и Рюденберга сходна с идеями теории отталкивания электронных пар Гиллеспи, применяемой в неорганической химии. Теория отталкивания электронных пар также основана на постулате, что молекула должна обладать структурой, которая обеспечивает максимальное отталкивание электронных пар (в т.ч. пар, образующих ковалентные связи). В отличие от методов локализации, теория Гиллеспи является предсказательной теорией, которая пытается описать структуру молекулы, а не просто интерпретировать ее в терминах, привычных химику. К сожалению, как и многие другие простые качественные методы предсказания молекулярной структуры, теория Гиллеспи приводит к большому числу исключений, и не позволяет в полной мере описывать структуру молекул. Как было сказано выше, на сегодняшний день наиболее точное предсказание структуры молекул дает оптимизация молекулярной структуры на поверхности потенциальной энергии.

Одним из наиболее часто используемых методов интерпретации МО в терминах химических связей является т.н. *теория натуральных орбиталей связей* (*natural bond orbitals, NBO*). Этот метод заключается в преобразовании (по сути – гибридизации) АО так, чтобы добиться определенной структуры матрицы плотности молекулы **P**. Идея преобразования заключается в разложении МО на связывающие и разрыхляющие *орбитали связей* (BD, BD\*), *неподеленные пары* (LP, LP\*) и *ридберговские орбитали* (RY, RY\*). BD образуется электронной плотностью, которую удается приписать парам атомов, LP – плотностью, которую можно приписать только отдельным атомам, а RY – остаточной плотностью, которая делокализована по всей молекуле. Алгоритм преобразования достаточно сложен и здесь не приводится. Этим методом выполнено большое число расчетов и доказано, что орбитали NBO хорошо согласуются с химическими представлениями о связях в молекулах, в том числе сложных, с неклассическим распределением связей. В то же время, процедура NBO является вполне однозначным способом разбиения электронной плотности и приводит к хорошо локализованным орбиталям, которые могут использоваться не только для интерпретационных или демонстрационных целей, но и, например, для дальнейших расчетов физических процессов, в которых происходят взаимодействия локализованных состояний электронов (например, при описании процессов электронного переноса между отдельными фрагментами молекул).

Еще одним методом интерпретации является описанный выше *метод «Атомы в молекуле»* (*atoms-in-molecule, AIM*), который позволяет не только найти заряды атомов, но и установить особые точки распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Этими точками являются, например, седловые точки, которые можно интерпретировать как низшие точки «перевала» на «горном хребте», соединяющем максимумы электронной плотности двух атомов, т.е. точки, характеризующие минимум плотности на ковалентной связи между двумя атомами. Набор таких критических точек в молекулу позволяет отыскать все ковалентные связи между атомами. Соединение атомов линиями через связевые критические точки аналогично расставлению между ними валентных штрихов.

#### 4.7. Качественная теория МО

Рассмотрение свойств соединений на основе свойств МО называется качественной теорией МО. Теоретической базой для нее является т.н. одноэлектронное приближение, которое состоит в том, что

$$E_{tot} \approx \sum_i \varepsilon_i$$

Это приближение выполняется, если

$$E_{NN} \approx -(2J - K)$$

Специальные расчеты показывают, что точность последнего равенства выполняется с точностью порядка 10-15% от полной энергии. Таким образом, если энергия рассматриваемых процессов (реакций или искажений геометрии) выше этой величины, то одноэлектронное приближение будет хорошим приближением. К сожалению, большинство экспериментальных исследований сегодня требуют большей точности. Поэтому одноэлектронное приближение и качественная теория МО имеют ограниченное значение.

Тем не менее, в ряде областей, например, в координационной химии и органической химии это приближение часто работает достаточно хорошо. Причина, по-видимому, состоит в том, что в этих областях химии рассматриваются такие реакции, в которых перестройка МО фрагментов (лигандов) невелика и образование соединения определяется перекрыванием исходных фрагментных орбиталей.

Исходным аппаратом качественной теории МО являются т.н. корреляционные диаграммы (диаграммы изменения энергии МО при образовании молекулы из фрагментов) или диаграммы Уолша (диаграммы изменения МО при искажении структуры молекул).

Простейший пример корреляционных диаграмм уже был приведен – образование молекул  $H_2$  и  $HF$  из атомов. Аналогично можно построить диаграммы для образования сложных соединений или изменения энергии МО в ходе какой-либо более сложной реакции. На основе этих диаграмм иногда строятся довольно сложные теории химической реакционной способности. Они рассматриваются в курсах органической или координационной химии.

## Глава 5

### Описание физикохимических свойств и реакционной способности на основе поверхности потенциальной энергии

#### 1.1. Поверхность потенциальной энергии

Качественная теория МО недостаточна для предсказания количественных характеристик химической реакционной способности. Гораздо более точные результаты дает концепция, основанная на представлении энергии взаимодействующей системы в виде функции от координат атомов:

$$E_{tot} = U(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots, \mathbf{R}_{N_A}).$$

Такая функция называется *поверхностью (или гиперповерхностью) потенциальной энергии системы (ППЭ или ГППЭ)*. Под системой понимается либо отдельная молекула, либо две или несколько сближенных молекул. При таком определении система включает только энергии взаимодействия атомов в одной или нескольких молекулах, и, таким образом, учитывает протекание реакции в вакууме. Однако в эту функцию можно дополнительно включить и энергию взаимодействия системы с окружающими молекулами (растворителя, кристалла, внешнего поля). В этом случае она будет учитывать протекание реакции в какой-либо среде.

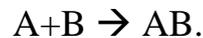
Концепция ППЭ не привносит каких-либо ограничений точности при рассмотрении большинства термически-активируемых реакций, и расчет ППЭ может быть проведен с использованием максимально точных приближений (либо в последовательно улучшаемых приближениях). Поэтому в отличие от качественной теории МО или теории индексов реакционной способности, этот подход в принципе способен обеспечить максимально точное описание химического взаимодействия. Кроме того, он может быть легко обобщен так, чтобы учесть влияние молекулярного окружения (растворитель, поле кристалла и т.д.)

Хотя функция  $U$  называется поверхностью потенциальной энергии, она включает в себя кинетическую энергию движения электронов, потенциальную энергию их притяжения к ядрам, потенциальную энергию отталкивания электронов, потенциальную энергию отталкивания ядер. Она не включает в себя кинетическую энергию ядер, т.е. энергию их колебаний и энергию

движения молекулы как целого – ее поступательного движения и вращения. В ней также не учитывается энергия внутриядерных взаимодействий.

Концепция ППЭ основана на адиабатическом приближении – предполагается, что ядра движутся значительно медленнее электронов так, что в каждый момент движение электронов подстраивается под мгновенное положение ядер. Для некоторых процессов это приближение не выполняется (т.н. *вибронные процессы* - быстрые процессы перестройки молекул, в которых скорость ядер сравнима со скоростью перестройки электронных оболочек). В случае таких процессов ППЭ перестает быть хорошим приближением.

Простейший пример ППЭ – потенциальная кривая двух взаимодействующих атомов



В этом случае единственный аргумент функции  $U(R)$  – межатомное расстояние  $R_{AB}$ . Вид функции зависит от того, связываются ли атомы в двухатомную молекулу (как это происходит в случае  $H_2$ ) или отталкиваются (пример –  $He+He$ ), см. Рис.7.

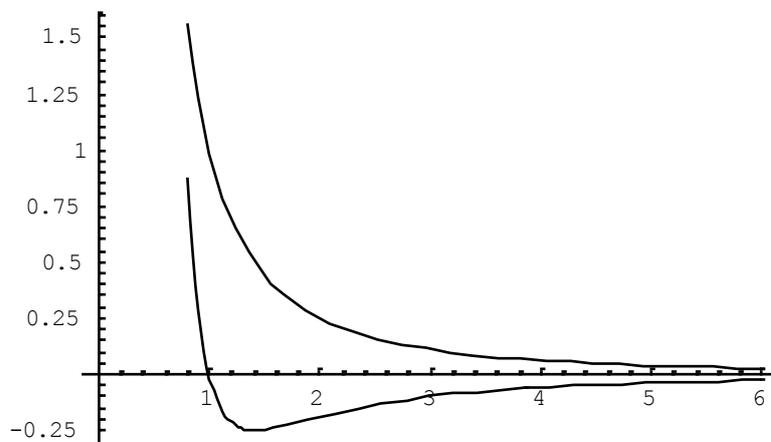


Рис. 7. ППЭ двухатомной молекулы при образовании связи  $H_2$  (нижняя кривая) или отталкивании атомов  $He_2$  (верхняя кривая)

По своему определению ППЭ описывает зависимость электронно-ядерной от структуры молекулы энергии. Однако молекула также совершает поступательное, вращательное и колебательное движения в пространстве. Согласно классической механике, поступательное движение может быть всегда строго отделено от любых других видов движения и учтено как

дополнительное слагаемое. Отделение колебательного и вращательного движения от электронно-ядерной энергии основано на адиабатическом приближении и может быть произведено почти всегда (во всех системах, для которых это приближение выполняется). Строгое разделение вращений и колебаний в молекуле невозможно из-за наличия кориолисовой силы, смешивающей эти движения. Однако для большинства достаточно жестких молекул, предположение о независимости вращений и колебаний является достаточно хорошим приближением. Оно нарушается если молекула нежесткая – представляет собой длинную гибкую цепь или имеет слабосвязанные фрагменты.

Таким образом, для простых достаточно жестких молекул электронно-ядерная энергия, энергия поступательного, колебательного и вращательного движений являются независимыми слагаемыми, составляющими энергию молекулы:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tran}$$

Здесь под электронным вкладом  $E_{el}$  понимается полная энергия электронно-ядерная энергия молекулы  $E_{tot}$ .

На основе этой предыдущей формулы могут быть представлены и термодинамические функции вещества, находящегося в состоянии идеального газа, т.е. в состоянии, когда молекулы не взаимодействуют на больших расстояниях и их единственное взаимодействие заключается в быстром абсолютно упругом соударении, приводящем к перераспределению энергий. Термодинамические функции вещества в таком состоянии:

$$H = H_{el} + H_{tran} + H_{rot} + H_{vib}$$

$$S = S_{el} + S_{tran} + S_{rot} + S_{vib}$$

$$G = G_{el} + G_{tran} + G_{rot} + G_{vib}$$

Энергия поступательного движения – это просто кинетическая энергия тела с массой равной молекулярной массе.

$$E_{tran} = \frac{MV^2}{2}.$$

Энергетические уровни при вращении двухатомной молекулы с жесткой связью описываются формулой для энергии жесткого ротатора:

$$E_{rot} = BJ(J + 1),$$

где  $B = \hbar^2 / 2\mu r^2$  - вращательная постоянная, зависящая от межатомного расстояния  $r$  и приведенной массы молекулы.

Если молекула многоатомная, точное выражение вращательной энергии более сложное, однако с хорошей степенью точности ее можно представить как совокупность двух или трех ротаторов с различными  $B$ .

Энергию колебаний можно оценить, считая молекулу колеблющейся аналогично гармоническому осциллятору

$$E_{vib} = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right).$$

Последнее выполняется только при малых отклонениях от положения равновесия. При больших отклонениях, потенциал взаимодействия двух атомов отличается от гармонического потенциала и энергия все более отклоняется от выражения для гармонического осциллятора – имеет место т.н. *ангармонизм* межатомного потенциала.

Поскольку энергии колебаний и вращений квантованы, полная энергия молекул представляется в виде последовательности уровней (Рис. 8).

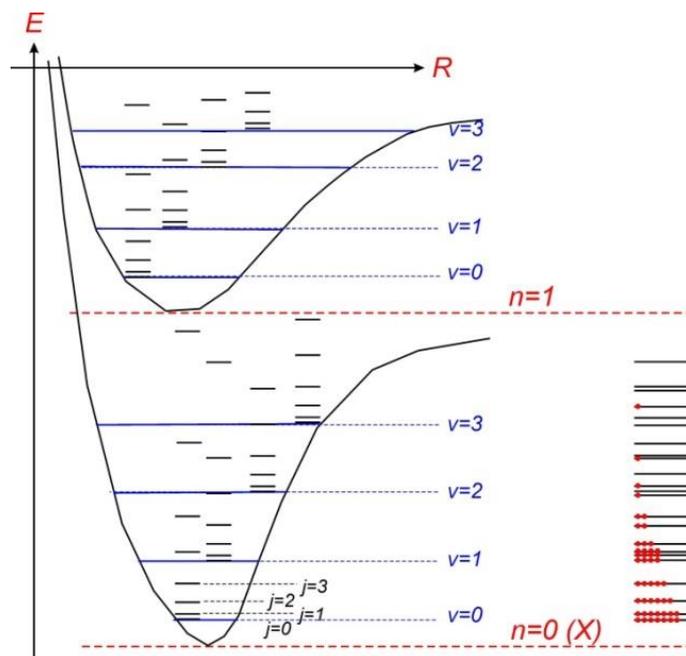


Рис.8. Электронные ППЭ (черные кривые), колебательные уровни (синий), вращательные уровни (черный) молекулы и заселение колебательно-вращательных уровней (справа) в равновесных условиях

На этом рисунке потенциальные кривые представляют собой электронно-ядерную энергию для различных способов заселения МО, которые называются *молекулярными термами*. Синие уровни представляют собой энергии колебаний, черные – энергии вращений. Справа показано заселение этих уровней молекулами в идеальном газе – т.е. в системе, в которой молекулы движутся независимо, обмениваясь энергиях при очень коротких абсолютно упругих соударениях.

Энергетические уровни заселены молекулами неравномерно, в соответствие с распределением Больцмана.

$$n_i = n_0 e^{-\varepsilon_i / kT} . \quad (31)$$

$n$  – число молекул, возбужденных до уровня  $i$  с энергией  $\varepsilon_i$ ;  $n_0$  – число молекул на нулевом уровне;  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Если энергетические уровни заселены в соответствие с (31), и каждый уровень  $i$  характеризуется соответствующим значением  $F_i$  какой-либо физической величины  $F$ , среднее значение этой величины во всем ансамбле молекул есть:

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} F_i n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} F_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\varepsilon_i / kT}} . \quad (32)$$

Некоторые энергетические уровни могут быть вырождены, например, вследствие симметрии системы или из-за различных возможных ориентаций спина. Если уровень  $i$  вырожден  $g$ -кратно, число  $g_i$  называется статистическим весом уровня  $i$ . С учетом кратности уровня формула (32) приобретает вид:

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} F_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} . \quad (33)$$

Например, средняя энергия ансамбля молекул:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}. \quad (34)$$

Эта величина по своему физическому смыслу является *внутренней энергией* макроскопического тела, отсчитываемого от низшего электронного уровня, в расчете на 1 молекулу идеального газа. Таким образом, внутренняя энергия 1 моля газа:

$$U = N_A \langle \varepsilon \rangle. \quad (35)$$

Величина, стоящая в знаменателе (33) является важной характеристикой энергетического распределения уровней энергии системы и называется (квантовой) *статистической суммой*:

$$Q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (36)$$

Хотя сумма бесконечная, она быстро сходится из-за быстрого убывания экспоненты и на практике обычно не возникает сложностей с ее вычислением даже при прямом суммировании.

В статистической термодинамике доказывается (см. например, [4, 5]), что статистическая сумма связана с функцией Гельмгольца системы формулой:

$$F = -kT \ln Q. \quad (37)$$

Как и в (34), величина энергии Гельмгольца здесь отсчитывается от нулевого уровня, за который принят низший электронный уровень. В формуле (37) энергия Гельмгольца приведена в расчете на 1 молекулу. Для 1 моля идеального газа:

$$F = -RT \ln Q. \quad (38)$$

Вычислив  $U$  и  $F$  по формулам (34)-(35) и (36)-(38), далее с помощью обычных формул термодинамики можно выразить все термодинамические характеристики идеального газа, состоящего из рассматриваемых молекул при заданной температуре  $T$ :

$$\begin{aligned} H &= U + RT \\ G &= F + RT \\ S &= \frac{H - G}{T} \end{aligned} \quad (39)$$

В случае многоатомной системы, ППЭ представляет собой более сложную функцию. Например, в случае взаимодействия молекулы с атомом



система обычно имеет ППЭ, показанную на Рис.9 (предполагаем, что движения атомов происходят строго по прямой). На такой ППЭ реагентам и продуктам соответствуют области минимумов (долины реагентов R и продуктов P), разъединенных единственной седловой точкой, которая называется переходным состоянием (ПС) TS.

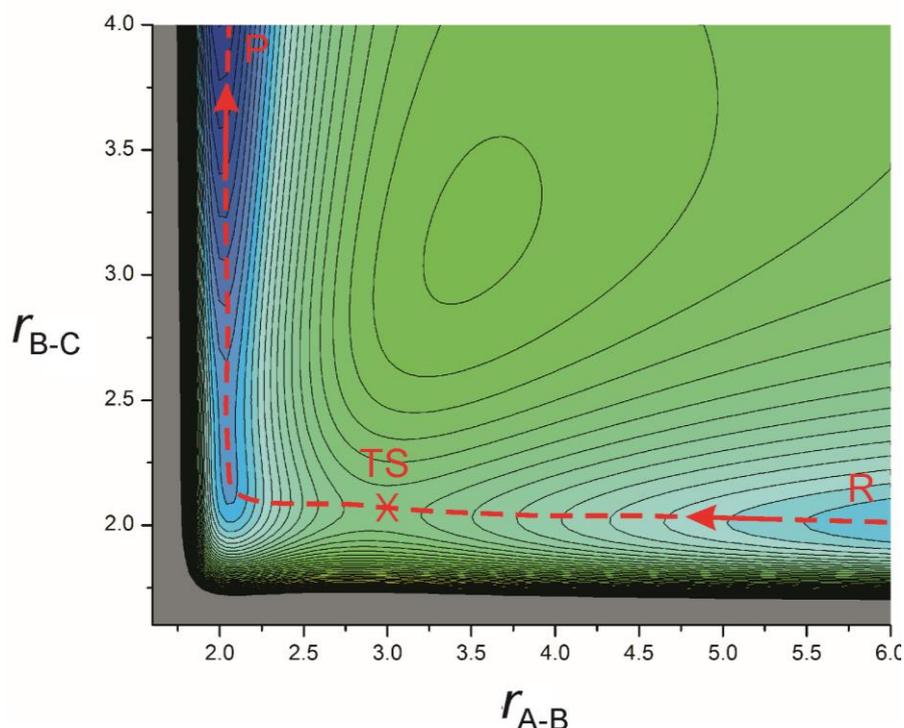


Рис. 9. ППЭ реакции  $A-B + C \rightarrow A + BC$ . Обозначения: *R* – долина реагентов (локальный минимум в точке  $(r_{A-B} \rightarrow \infty, r_{B-C} = 2.0)$ ); *P* – долина продуктов (локальный минимум в точке  $(r_{A-B} = 2.0, r_{B-C} \rightarrow \infty)$ ); *TS* – точка переходного состояния (седловина ППЭ). Путь реакции минимальной энергии – красный пунктир, стрелка показывает направление реакции

В случае, когда в ходе реакции возникает неустойчивое промежуточное соединение (интермедиат), т.е. в случае реакции



ППЭ имеет вид, соответствующий Рис.10, на котором интермедиату соответствует локальный минимум LM. В этом случае LM обязательно отделен от долин продуктов и реагентов своим переходным состоянием.

В случае более сложных реакций ППЭ часто содержат несколько областей минимумов устойчивых соединений (реагентов, продуктов и интермедиатов), причем часто путь от реагентов к продуктам не является единственным (см. Рис.11). Несколько возможных путей реакции обычно называют реакционными каналами. Если путь реакции соединяет продукты и реагенты через хотя бы один интермедиат, такой канал называется многостадийным. Лимитирующей стадией каждого канала является стадия, соответствующая ПС с наиболее высокой энергией. Наиболее выгодным каналом с точки зрения скорости реакции является тот, лимитирующая стадия которого имеет барьер минимальной высоты.

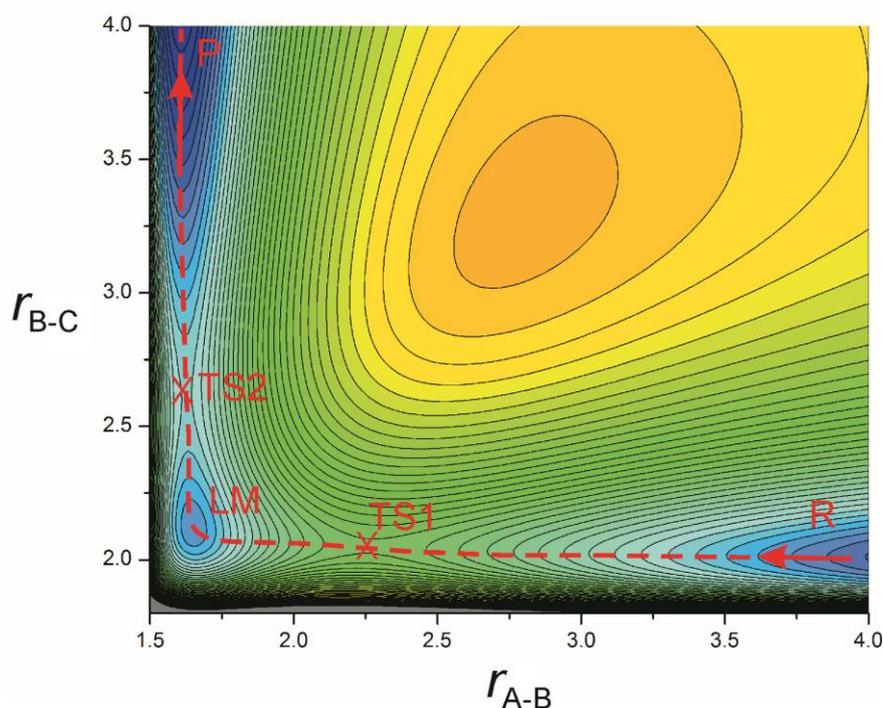


Рис.10. ППЭ реакции, протекающей с образованием промежуточного соединения (интермедиата)  $A-B + C \rightarrow A-B-C \rightarrow A + BC$ . Обозначения:  $R$  – долина реагентов;  $P$  – долина продуктов,  $TS1$ ,  $TS2$  – точки переходного состояния;  $LM$  – локальный минимум, соответствующий интермедиату  $ABC$ . Путь реакции минимальной энергии – красный пунктир, стрелка показывает направление реакции

Все сказанное до сих пор относилось к ППЭ, представляющим функцию полной энергии от координат. Методически более правильно для установления лимитирующей стадии использовать не высоту барьера на ППЭ электронно-ядерной энергии молекулы (т.е. разницу  $E_{tot}$  между ближайшими  $TS$  и  $LM$ ), а разницу их энтальпий или энергий Гиббса. Поэтому часто ППЭ строят на основе и других функций, например, энтальпии или энергии Гиббса системы. Однако, при таком способе задания ППЭ, точки ПС могут перестать быть седловыми точками или вообще оказаться ниже по энергии, чем ближайший ЛМ.

## 1.2. Стационарные точки ППЭ

В случае сложных молекулярных систем диаграммы ППЭ представляют собой сечения гиперповерхности, зависящей от многих переменных  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_{N_q})$ .

Эти переменные называются *внутренними (обобщенными) молекулярными координатами* и могут быть выбраны различным образом. Например, это могут быть длины связи и углы между связями. Число этих переменных равно утроенному числу атомов (каждый атом имеет 3 декартовых

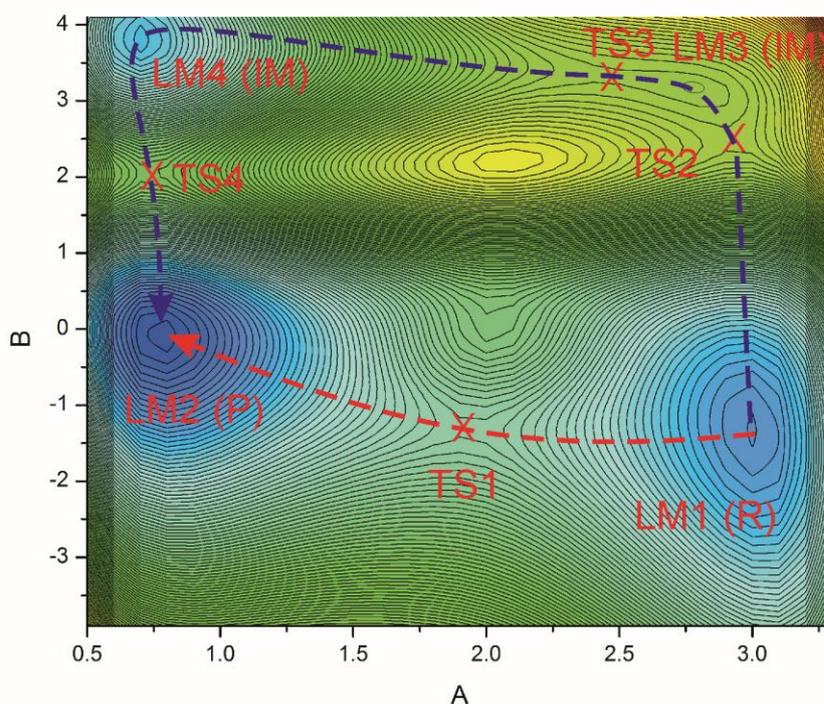


Рис.11. ППЭ сложной реакции, протекающей по двум альтернативным каналам (красный и синий пути реакции). Первый возможный канал реакции (красный) протекает в одну стадию

$R \rightarrow P$  через единственное ПС TS1. Вторым возможным канал является трехстадийной реакцией  $R \rightarrow [TS2] \rightarrow IM1; IM1 \rightarrow [TS3] \rightarrow IM2; IM2 \rightarrow [TS4] \rightarrow P$ . Лимитирующей стадией этого канала является последняя стадия, т.к. энергия ПС TS4 самая высокая среди трех стадий. Энергия TS4 также выше, чем энергия TS1, поэтому этот канал менее выгоден, чем первый

координаты) минус число степеней свободы поступательного и вращательного движений молекулы как целого. Нелинейная молекула может двигаться в трех направлениях и вращаться вокруг трех осей. Поэтому число внутренних координат нелинейной молекулы:

$$N_q = 3N_A - 6 \text{ (нелинейные молекулы).}$$

В случае линейной молекулы вращение возможно только вокруг двух осей и число внутренних координат:

$$N_q = 3N_A - 5 \text{ (линейные молекулы).}$$

Важными характеристиками ППЭ как функции координат  $U(\mathbf{q})$ , являются ее вектор градиента  $\mathbf{g}$  и матрица Гессе  $\mathbf{G}$ . *Градиент полной энергии молекулы* (молекулярный градиент) – вектор производных функции  $U(\mathbf{q})$  по координатам, определяемый как

$$g_i(\mathbf{q}) = \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i}, i = 1, 2, \dots, N_q. \quad (40)$$

Геометрический смысл молекулярного градиента состоит в том, что он показывает направление наискорейшего возрастания ППЭ.

Матрица вторых производных потенциальной энергии молекулы по координатам (*матрица Гессе* или *гессиан*)  $\mathbf{G}$  есть:

$$G_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 U(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N_q. \quad (41)$$

Важность гессиана состоит в том, что эта матрица определяет кривизну ППЭ в данной точке  $\mathbf{q}$ . Поскольку перестановка координат в производной не изменяет ее значения, *гессиан является симметричной матрицей*, т.е. при любых  $\mathbf{q}$

$$G_{ij}(\mathbf{q}) = G_{ji}(\mathbf{q}). \quad (42)$$

Из линейной алгебры (см. напр., [6]) известно, что свойством матрицы  $\mathbf{G}$  является то, что линейным преобразованием системы координат

$$Q_i = \sum_{j=1}^{N_q} c_{ij} q_j, \quad (c_{ij} - \text{постоянные коэффициенты}). \quad (43)$$

матрица может быть преобразована к диагональному виду:

$$\begin{pmatrix} G_{11} & \dots & G_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n1} & \dots & G_{nn} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} G_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & G_n \end{pmatrix}. \quad (44)$$

т.е. к виду, когда отличны от нуля только диагональные элементы  $G_i$  (обратите внимание, что их значения отличаются от значений диагональных элементов

исходной матрицы  $G_{ij}$ ). Диагональные элементы матрицы, приведенной к диагональному виду, называются собственными значениями этой матрицы. Важным свойством симметричной действительной матрицы является то, что ее собственные значения всегда являются действительными числами. В случае несимметричных матриц, это свойство может не выполняться, даже если все элементы исходной матрицы действительны.

Процедура преобразования (44) координат путем линейного преобразования (43) называется *процедурой диагонализации*. На практике она заключается в подборе коэффициентов  $c_{ij}$  линейного преобразования координат (43), и обычно осуществляется итерационными методами, алгоритмы которых в настоящее время хорошо разработаны (см., например, [7]). При расчетах на компьютере диагонализация квадратной симметричной действительной матрицы не вызывает затруднений даже при размере матрицы  $N_q$  до нескольких тысяч.

Координаты  $\mathbf{Q}$  в формуле (43), в которых матрица  $\mathbf{G}$  имеет диагональный вид называются *собственными векторами гессиана* или *нормальными координатами*. Диагональные элементы гессиана, приведенного к диагональному виду называются *собственными значениями гессиана*  $G_i$ .

Важным свойством собственных значений гессиана и нормальных координат является то, что они определяют частоту и форму колебаний молекулы в данной точке ППЭ. Например, если  $\mathbf{q}$  – декартовы координаты, то квадрат циклической частоты колебания в данной точке ППЭ есть:

$$\omega_i^2 = \frac{G_i}{m_{A(i)}}, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (45)$$

Здесь  $m_{A(i)}$  – масса атома  $A$ , номер которого связан с координатой  $i$  формулой  $A = [(i+2)/3]$ , квадратные скобки означают целую часть дробного числа.

С этой точки зрения многоатомную молекулу можно рассматривать как набор из  $N_q$  независимых гармонических осцилляторов, каждый из которых имеет свою частоту колебания.

Вращение многоатомной молекулы можно представить как совокупность трех независимых ротаторов, каждый из которых имеет свою вращательную постоянную  $B$ , определяемую геометрией молекулы.

Для описания физико-химических свойств вещества на основе ППЭ, наиболее важное значение имеют ее отдельные точки, называемые *стационарными точками ППЭ*. Среди них наиболее важны *локальные минимумы* и *седловые точки (точки переходных состояний)*.

*Локальные минимумы* ППЭ  $\mathbf{q}_m$  – это точки, в которых выполняется математическое условие минимальности функции нескольких переменных:

$$\begin{aligned} g_i(\mathbf{q}_m) &= 0, & i &= 1, 2, \dots, N_q \\ G_i(\mathbf{q}_m) &> 0, & i &= 1, 2, \dots, N_q. \end{aligned} \quad (46)$$

Второе условие означает, что все собственные значения матрицы  $\mathbf{G}$  (диагональные элементы матрицы после приведения ее к диагональному виду) положительны. В этом случае, как следует из (45), все квадраты циклических частот колебаний молекулы в точке локального минимума *положительны*, а сами частоты – *действительные положительные* числа.

Таким образом, нахождение локального минимума на ППЭ и расчет колебательных частот в этой точке позволяет найти все термодинамические функции вещества в состоянии идеального газа. В случае химической реакции между этими веществами, сравнение ТД параметров по закону Гесса позволяет найти ТД параметры реакций и константу равновесия:

$$\begin{aligned}\Delta_r E &= \sum_{\text{products}} E_i - \sum_{\text{reagents}} E_i \\ \Delta_r H(T) &= \sum_{\text{products}} H_i(T) - \sum_{\text{reagents}} H_i(T) \\ \Delta_r G(T) &= \sum_{\text{products}} G_i(T) - \sum_{\text{reagents}} G_i(T) \\ K^0(T) &= e^{-\Delta_r G(T)/RT}\end{aligned}$$

*Седловые точки* ППЭ  $\mathbf{q}_s$  – это точки, в которых одновременно выполняются три условия:

$$\begin{aligned}g_i(\mathbf{q}_s) &= 0, & i = 1, 2, \dots, N_q \\ G_1(\mathbf{q}_s) &< 0, \\ G_i(\mathbf{q}_s) &> 0, & i = 2, \dots, N_q\end{aligned}\quad (47)$$

В этих точках вектор градиента энергии равен нулю, а кривизна положительна во всех направлениях, кроме одного (и только одного), в котором она отрицательна. Форма такой поверхности соответствует седловине на перевале между двумя минимумами, откуда и возникает ее название.

Очень часто седловую точку называют точкой *переходного состояния* (ПС) химической реакции (или просто переходным состоянием).

Важно четко представлять, что ПС не является устойчивым состоянием молекулы, в котором молекула существует какое-либо продолжительное время. Характерное время, за которое молекула «пролетает» эту точку равно характерному времени межатомных колебаний, т.е.  $10^{-13}$  с. Поэтому существование молекулы вблизи точки ПС не может быть зарегистрировано обычными экспериментальными методами физической химии, и тем более ПС не может быть выделено в свободном состоянии. Один из экспериментальных методов, который позволяет регистрировать состояния молекул со скоростью до  $10^{-15}$  с – это метод фемтосекундной спектроскопии, который позволяет «зондировать» состояния молекул в ходе ее движения по ППЭ, в т.ч. и вблизи

ПС. Однако этот метод имеет ограничения, не позволяющие исследовать произвольные химические реакции, и в настоящее время подобные исследования проведены только для небольшого числа фотохимически-индуцируемых реакций простых молекул в газовой фазе.

Важность седловых точек на ППЭ состоит в том, что они определяют вершину барьера между двумя соседними локальными минимумами (ЛМ), см. Рис. 9-11. Благодаря этому, через седловую точку система может перейти из одного ЛМ в другой с наименьшими затратами энергии (среди ближайших окружающих точек), что означает протекание наиболее быстрой реакции превращения одной молекулярной структуры в другую. Таким образом, положение и энергия седловой точки ППЭ определяет скорость элементарного акта химической реакции. Константа термической газовой реакции



протекающей при примерно постоянном давлении реагентов дается формулой:

$$k(T) = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_{TS}}{kT}\right). \quad (49)$$

Здесь  $k(T)$  – термическая константа скорости бимолекулярной реакции при температуре  $T$ ;  $k$  – константа Больцмана;  $h$  – постоянная Планка;  $Q^\ddagger, Q_A, Q_B$  – статсуммы переходного состояния и реагентов А и В;  $\Delta E_{TS}$  – энергия переходного состояния относительно изолированных молекул реагентов А и В:

$$\Delta E_{TS} = E_0(TS) - E_0(A) - E_0(B). \quad (50)$$

В этом выражении каждая величина  $E_0$  есть энергия молекулы при абсолютном нуле температур, т.е. сумма полной электронно-ядерной энергии и энергии нулевых колебаний данной молекулы (переходного состояния):

$$E_0 = E_{tot} + E_{ZPE}$$

Таким образом, современная теория квантовохимического описания химических свойств и реакционной способности основана на следующих положениях:

1. Чтобы описать физические и термодинамические свойства вещества, в котором молекулы не претерпевают химических реакций, необходимо найти локальный минимум ППЭ, соответствующий данной молекулярной структуре. В этой точке знание ВФ дает возможность определить все физические параметры молекул (дипольные моменты, заряды атомов, потенциалы ионизации и т.д.), а расчет колебательных и вращательных энергий дает возможность определить

термодинамические параметры этого вещества в состоянии идеального газа при данной температуре.

2. Для того, чтобы описать энергию и термодинамические параметры химической реакции, необходимо отыскать ЛМ, соответствующие реагентам и продуктам. Разность их энергий и ТД параметров дает параметры химической реакции, а также ее константу равновесия.
3. Для того чтобы найти скорость прямой и обратной реакции, кроме реагентов и продуктов, необходимо найти точку переходного состояния. Ее энергия относительно реагентов определяет энергию активации прямой реакции, а энергия относительно продуктов – энергию активации обратной реакции.

Поиск ЛМ на ППЭ называется *оптимизацией молекулярной геометрии*. Он выполняется путем многократного повторения квантовохимического расчета энергии (и градиента энергии) при вариации положений атомов. Начальная геометрия молекулы выбирается на основе химических соображений. Затем выполняется квантовохимический расчет энергии и градиента энергии, и специальный алгоритм определяет положение новой точки на ППЭ, энергия которой ниже. Если энергия данной точки или смещение атомов пренебрежимо мало, поиск останавливается. В противном случае делается новый шаг в направлении понижения энергии.

Аналогично выполняется поиск переходных состояний. Однако в этом случае оптимизируется не энергия, а сумма квадратов градиентов энергии, которые в ПС должны быть равны нулю. Кроме того, в конце оптимизации проверяется, выполняется ли условие ПС - существует ли единственная мнимая частота (единственное отрицательное значение гессиана).

Блок-схемы алгоритмов поиска локальных минимумов и переходных состояний ППЭ показаны на Рис. 12, 13.

## Оптимизация молекулярной геометрии

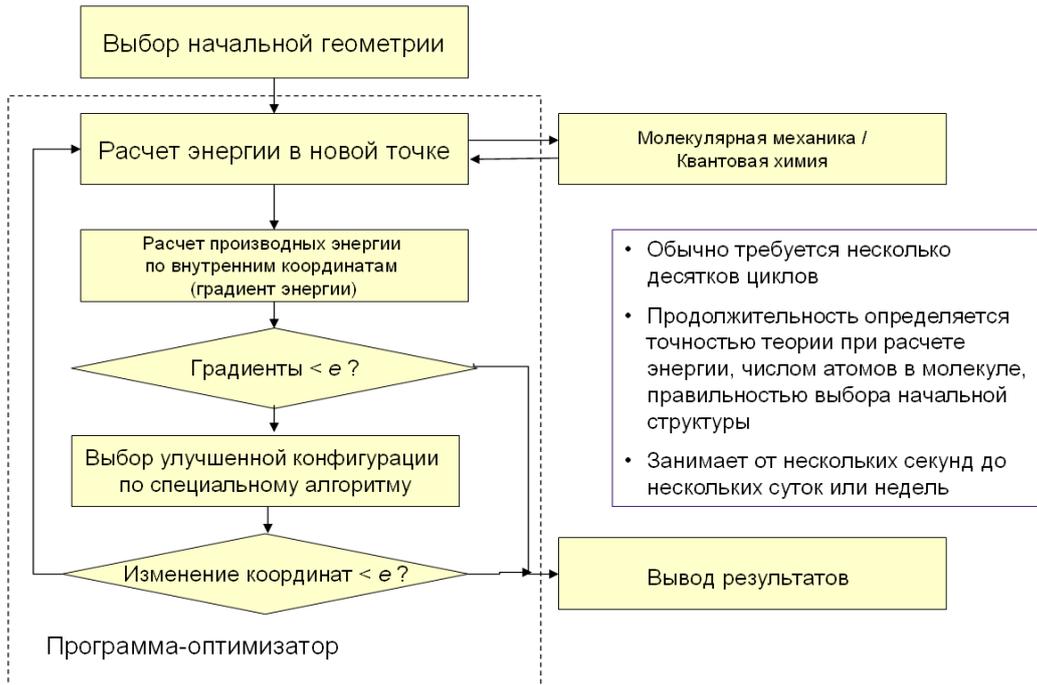


Рис.12. Алгоритм оптимизации молекулярной геометрии при поиске локального минимума ППЭ

## Поиск переходных состояний

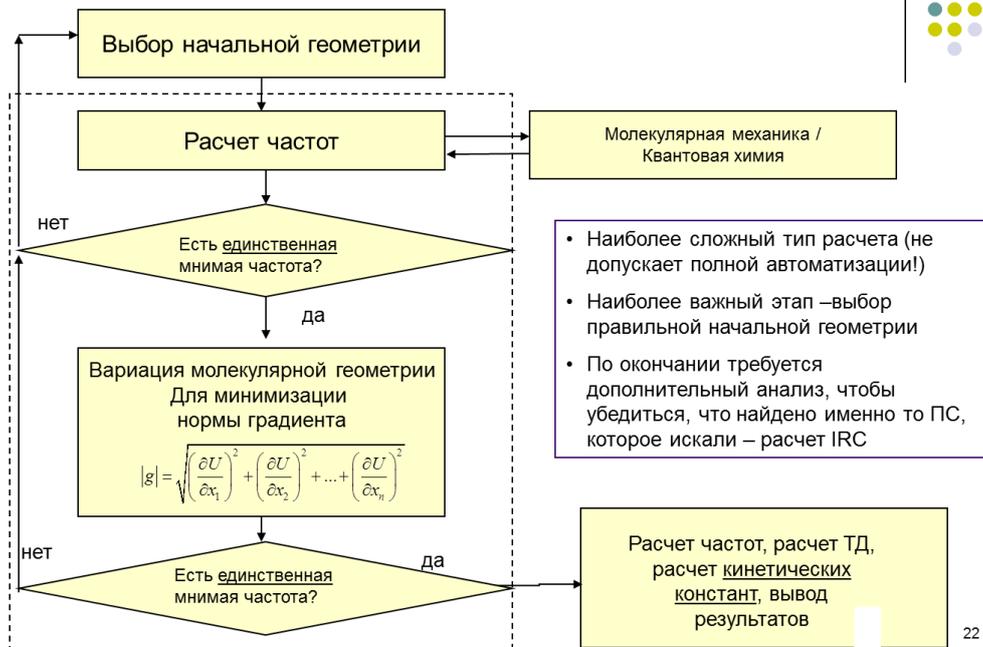


Рис.13. Алгоритм поиска переходных состояний на ППЭ

## Глава 6

### Использование симметрии в квантовой химии

#### 6.1. Инвариантность и симметрия

Одним из наиболее фундаментальных свойств физического объекта является его симметрия. Под симметрией в физике понимается способность объекта оставаться неизменным или неотличимым от оригинала при каком-либо преобразовании. Такая неизменность называется *инвариантностью* относительно какой-либо операции (*операции симметрии*). Под операцией может пониматься очень широкий круг преобразований.

Например, для геометрической фигуры это может быть повороты в пространстве, отражения в плоскости, перенумерация граней, ребер или вершин. Для движущегося тела, операцией симметрии может быть замена начала отсчета времени или сдвиг начала координат, изменение направления хода времени, приводящее к движению в обратном направлении. Для системы нескольких частиц – изменение их нумерации.

В квантовой химии наиболее важны операции, относящиеся (1) к пространственной структуре молекулы как целого; (2) к пространственным преобразованиям волновых функций; (3) перестановке частиц в волновой функции.

Эти операции позволяют решить 3 основные задачи применения теории симметрии в квантовой химии:

1. Классифицировать МО и АО и на этой основе объяснить движущие силы или запреты в наблюдаемых химических процессах;
2. Определить свойства МО и молекул и качественно предсказать их способность к взаимодействию;
3. Упростить квантовохимические расчеты.

#### 6.2. Теория групп

Как описать свойства симметрии математически? С математической точки зрения операции симметрии молекулы образуют *группу*.

*Группа* – это множество  $G$  (элементов любой природы), для которого выполнены 4 условия:

1. Определена бинарная операция между любыми элементами множества (*операция умножения*), такая, что ее применение к любым элементам множества дает элемент из этого же множества:  $a \cdot b = c$ ,  $a, b, c \in G$
2. Для любых элементов множества выполняется ассоциативный закон умножения

$$a \cdot (b \cdot c) = (a \cdot b) \cdot c .$$

3. Множество  $G$  имеет *единичный элемент*, т.е. такой элемент  $e$ , что

$$e \cdot a = a \cdot e = a, \quad \forall a \in G$$

4. Для любого элемента  $a \in G$  существует обратный элемент  $a^{-1} \in G$ , т.е. такой элемент, что

$$a^{-1} \cdot a = a \cdot a^{-1} = e$$

### Пример:

1. Группу образуют все перестановки чисел 1,2,3 (не сами числа, а операции, которые могут изменить их порядок!) Этих операций (элементов группы) шесть:

$A$ : 1,2,3  $\rightarrow$  1,2,3 (операция, не изменяющая порядок: единичный элемент)

$B$ : 1,2,3  $\rightarrow$  2,1,3 (перестановка двух первых чисел)

$C$ : 1,2,3  $\rightarrow$  1,3,2 (перестановка двух последних чисел)

$D$ : 1,2,3  $\rightarrow$  3,2,1 (перестановка первого и третьего чисел)

$E$ : 1,2,3  $\rightarrow$  3,1,2 (циклический сдвиг вправо)

$F$ : 1,2,3  $\rightarrow$  2,3,1 (циклический сдвиг влево).

Операцией умножения в этом примере (и многих других) является последовательное применение двух операций. Отметим, что последовательное применение любых двух операций опять дает одну из операций из этого же множества, например:

$$A \cdot B = B \cdot A = B$$

$$B \cdot C = F$$

Для любой операции можно найти и свой обратный элемент (в данной группе он совпадает с самим элементом):

$$A^{-1} = A, \quad B^{-1} = B, \quad C^{-1} = C .$$

● Количество элементов в группе называется *порядком группы*. Он может быть конечным (конечные группы) или бесконечным (бесконечные группы). Пример бесконечной группы – множество целых чисел с нулем и операцией

сложения. Пример: Рассмотренная выше группа перестановок – группа 6 порядка.

● Если в группе есть подмножество, которое само является группой относительно групповой операции умножения, такое подмножество называют *подгруппой*. Пример: В рассмотренной выше группе перестановок есть подгруппа циклических перестановок:

$$a: 123 \rightarrow 123, b: 123 \rightarrow 312, c: 123 \rightarrow 231.$$

Каждую группу можно охарактеризовать набором результатов умножения между парами элементов, которые называются *таблицей умножения группы*.

Например, для группы циклических перестановок чисел 1,2,3:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
<i>c</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>

● Для группы коммутативный закон может выполняться, а может и не выполняться. Если он выполняется, группа называется *коммутативной или абелевой*:

$$a \cdot b = b \cdot a, \quad \forall a, b \in G$$

Для абелевой группы таблица умножения симметрична относительно своей диагонали. В приведенном выше примере группа циклических перестановок – абелева.

Для квантовой химии наиболее важными операциями являются операции пространственного преобразования молекулярной структуры (см. Рис.14):

1.  $E$  - тождественное преобразование (переход молекулы самой в себя)
2.  $C_n^k$  - поворот вокруг некоторой оси на угол  $\alpha = \frac{2\pi k}{n}$ , проходящей через начало координат. Если  $k=1$ , то поворот обозначается  $C_n$ .
3.  $\sigma$  - отражение в плоскости, проходящей координатные плоскости ( $OXY, OXZ, OYZ$ )
4.  $i$  – инверсия относительно некоторой точки  $i$ . Чтобы произвести операцию инверсии, надо все точки тела соединить с центром  $i$

отрезками и продолжить эти отрезки за центр  $i$  в том же направлении на ту же длину.

5. Кроме этих (элементарных) операций часто рассматривают дополнительную операцию  $S_n$  – зеркальный поворот, т.е. поворот  $C_n$  с одновременным отражением в плоскости  $\sigma_h$ . В случае  $S_2$  эта операция эквивалентна  $i$ .
6. Для бесконечных кристаллов существуют дополнительные операции симметрии:  $t_p$  – параллельный перенос (трансляция на вектор  $\mathbf{p}$ ) и параллельный перенос, совмещенный с поворотом или зеркальным поворотом.

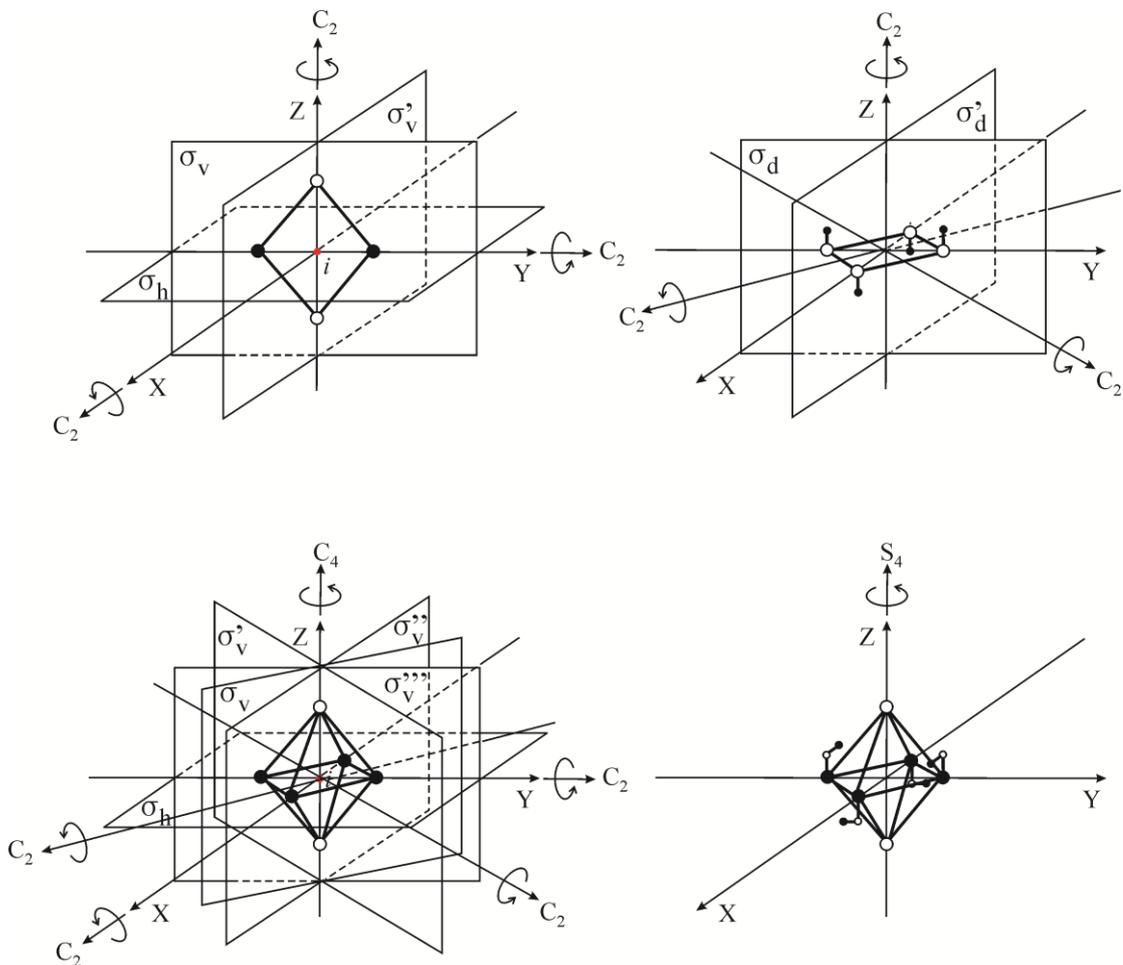


Рис.14. Основные элементы симметрии молекул: поворотные оси  $C_n$ , плоскости отражения  $\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$ , центр инверсии  $i$ , зеркально-поворотная ось  $S_n$

● Группы, образуемые преобразованиями 1-5, называются *точечными группами симметрии*, т.к. они всегда оставляют неизменными хотя бы одну

точку пространства. Симметрия атомов, молекул, АО и МО описывается точечными группами.

- Подгруппа группы симметрии, включающие только операции 1-2, называется *группой вращений* (данного тела).

- Группы симметрии, которые включают параллельный перенос, называются *пространственными группами*. Эти группы описывают симметрию кристаллов. В данном курсе они рассматриваться не будут.

Точечные группы симметрии различаются набором преобразований и наиболее часто обозначаются индексами, которые называют *индексами Шёнфлиса*. Кроме них используются и другие обозначения (здесь не рассматриваются).

### 6.3. Точечные группы симметрии молекул

Изолированная молекула может относиться к одной из 14 групп точечной симметрии, обозначаемых по Шёнфлису как

$$C_n, S_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd}, T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h,$$

где  $n$  – число, указывающее порядок главной оси вращения. К группам  $T, T_h, O, I$  реальные молекулы (в отличие от абстрактных геометрических структур) могут быть отнесены только приближенно из-за неизбежных искажений молекулярной структуры, вызванных неэквивалентностью заместителей. Кроме того, некоторые частные случаи групп симметрии имеют специальные обозначения:  $S_1$  обозначается как  $C_s$ ,  $S_2$  – как  $C_i$ . Отдельно выделяются также частные случаи  $C_1, C_{\infty v}, D_{\infty h}$ . Рассмотрим наиболее распространенные группы симметрии молекул.

$C_1$  – группа симметрии, включающая только тождественное преобразование (и поворот на 360 градусов). Эта группа соответствует абсолютно асимметричным молекулам. Пример: CHFClBr.

$C_s$  – группа симметрии, включающая только тождественное преобразование и отражение в плоскости. Пример: HOCl, CH<sub>2</sub>FCl, CHCl=CHF.

$C_i$  – группа симметрии, включающая только тождественное преобразование и инверсию. Пример: CHFCl-CHFCl в конформации  $C_i$ .

$C_n$  – группа симметрии, включающая только тождественное преобразование и повороты  $C_n$ . Ось поворота с максимальным  $n$  называется *главной осью симметрии*. Пример: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

$C_{nv}$  – группа, содержащая элементы  $E$ ,  $C_n$  и отражения в  $n$  перпендикулярных плоскостях, проходящих через главную ось (*вертикальные плоскости*). Пример:  $H_2O$ ,  $CH_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$  ( $C_{\infty v}$ ).

$C_{nh}$  – группа, содержащая элементы  $E$ ,  $C_n$  и отражения в плоскости, перпендикулярной главной оси (*горизонтальной плоскости*). Пример: *trans*- $CHCl=CHCl$ ,  $B(OH)_3$ .

$S_n$  ( $n=2k$ ,  $k>1$ ) - группа симметрии зеркальных поворотов ( $S_1 \rightarrow C_s$ ,  $S_2 \rightarrow C_i$ ,  $S_{2k+1} \rightarrow C_{(2k+1)h}$ ). Пример: 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраен  $C_8H_4Me_4$  ( $S_4$ ), конформация, в которой группы  $CH_3$  ориентированы так, чтобы один из водородов каждой группы был направлен по направлению вращения вокруг оси  $S_4$ .

Примечание: группа  $S_4$  содержит операцию  $S_4^2 = C_2$  и может показаться, что это группа  $C_2$ . Однако «чистая»  $C_2$  (пример –  $H_2O_2$ ) отличается от  $S_4$  отсутствием операций  $S_4$  и  $S_4^3$ . Таким образом,  $S_4$  – группа более высокой симметрии, чем  $C_2$ , которая является ее подгруппой.

$D_n$  – то же, что  $C_n$  + дополнительно повороты  $C_2$ , относительно осей, перпендикулярных главным. Пример:  $Co(N_2)_3$  ( $N_2$  расположены в углах правильного треугольника с наклоном как лопасти пропеллера).

$D_{nh}$ , то же, что  $D_n$ , но с дополнительной горизонтальной плоскостью симметрии. Пример:  $CH_3$ ,  $C_2H_6$  (в заслоненной конформации),  $C_6H_6$ ,  $H_2$ ,  $F_2$  ( $D_{\infty h}$ ).

$D_{nd}$ , то же, что  $D_n$  + дополнительные плоскости симметрии, расположенные на диагонали между горизонтальных осей  $C_2$ . Пример:  $C_2H_6$  (в скрученной конформации),  $S_8$  ( $D_{4d}$ )

$T_d$  – группа симметрии тетраэдра { $E$ ,  $4C_3$ ,  $3C_2$ , 6 плоскостей отражения} Пример:  $CH_4$ ,  $SiH_4$ ,  $CCl_4$ .

$O_h$  – группа симметрии октаэдра и куба. Пример:  $SF_6$ ,  $[PF_6]^-$ .

$I_h$  – группа симметрии икосаэдра. Пример:  $C_{60}$ , ион  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

Как любая группа, точечная группа симметрии всегда имеет свой порядок (число элементов), и свою таблицу умножения. Она может быть абелевой или неабелевой. Структура, соответствующая любой из групп симметрии может быть получена объединением образов какого-либо асимметричного ( $C_1$ ) фрагмента, на который последовательно действовали всеми элементами группы. Симметрия уединенного атома (симметрия шара) обозначается  $K_h$  или  $O(3)$ , симметрия всего однородного пустого пространства –  $K$  или  $SO(3)$ .

Примеры:

1. Группа  $C_{2v}$ .

Полный набор элементов симметрии:  $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$ .

Порядок группы – 4.

Таблица умножения:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$
$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$E$	$C_2$
$\sigma_v'(x, z)$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

Группа является абелевой.

2. Группа  $C_{3v}$ .

Полный набор элементов симметрии:  $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ .

Порядок группы – 6.

Таблица умножения:

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$E$	$C_3^2$	$C_3$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$C_3$	$E$	$C_3^2$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_3^2$	$C_3$	$E$

Группа не является абелевой.

#### 6.4. Представления групп

Возникает вопрос, какой математический объект может представить элементы группы симметрии и операции между ними?

Поместим центр масс молекулы в начало декартовой системы координат так, чтобы главная ось совпала с  $OZ$ . Каждый атом  $A$  молекулы описывается вектором  $\mathbf{r}_A$ . Легко заметить, что любую операцию точечной группы симметрии можно представить в виде поворота, отражения в плоскости или тождественного преобразования, действующей на вектор. Это действие одно и то же для всех атомов (например, поворот вокруг одной и той же оси или отражение в плоскости). Каждая из этих операций может быть представлена матрицей  $(3 \times 3)$ . Ее действие на вектор координат атома – матричное умножение. Например, матрицы тождественного преобразования, вращения вектора вокруг оси  $OZ$  на угол  $\alpha$  и отражения этого вектора в плоскости  $YZ$  можно представить в виде матриц

$$E : I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_n : R_z = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 1 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{yz} : s_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Поскольку каждая операция симметрии - матрица, точечную группу симметрии молекулы можно представить в виде группы квадратных матриц, причем каждому элементу группы отвечает своя матрица, а групповой операцией является матричное умножение. Эти матрицы можно подобрать таким образом, чтобы выполнялась таблица умножения. Для матричного умножения всегда выполняется ассоциативный закон, и для матриц можно найти обратную матрицу. Таким образом, множество матриц будет представлять собой группу, причем взаимно-однозначным (*изоморфным*) образом.

● Взаимно-однозначное отображение группы в группу квадратных матриц называется *представлением группы*.

Простейший способ построения матриц представления состоит в том, что каждому элементу группы (групповой операции) приписывается единичный вектор  $\mathbf{e}_i$  размерности  $N_G$  ( $N_G$  – порядок группы). Тогда таблица умножения определяет правила преобразования векторов.

Например, для группы  $C_2$  таблица умножения

	$E$	$C_2$
$E$	$E$	$C_2$
$C_2$	$C_2$	$E$

Пусть операция  $E$  соответствует вектору  $\mathbf{e}_1=(1,0)$ ,  $C_2 - \mathbf{e}_2=(0,1)$ . Тогда таблица умножения соответствует правилам преобразования векторов матрицами  $A_E$  и  $A_{C_2}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= A_E \mathbf{e}_1, & \mathbf{e}_2 &= A_E \mathbf{e}_2, \\ \mathbf{e}_2 &= A_{C_2} \mathbf{e}_1, & \mathbf{e}_1 &= A_{C_2} \mathbf{e}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = A_E \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = A_E \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = A_{C_2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = A_{C_2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

По правилам перехода от старого базиса к новому элементы матрицы  $A$  есть  $a_{ij} = (\mathbf{e}_i', \mathbf{e}_j)$ . Тогда легко найти, что:

$$A_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad A_{C_2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

● Построенное таким образом представление называется *регулярным представлением*, оно существует всегда для любой группы и его размерность равна порядку группы.

Заметим, что если соответствующим образом выбрать новый базис, матрицы регулярного представления можно сделать блочно-диагональными:

$$\begin{pmatrix} (m_1 \times m_1) & & & 0 \\ & (m_2 \times m_2) & & \\ & & (m_3 \times m_3) & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Например, если перейти к базису  $\mathbf{e}_1'' = \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$ ,  $\mathbf{e}_2'' = \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2$ , то в этом базисе матрицы регулярного представления группы  $C_2$  будут диагональными:

$$A_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, A_{C_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Сделать матрицы полностью диагональными удастся не всегда, в общем случае их можно сделать только блочно-диагональными.

Если можно подобрать такой базис, что все матрицы представления становятся блочно-диагональными (с одинаковой структурой блоков), такое представление называется *приводимым*. Если сделать матрицы блочно-диагональными нельзя, то представление называется *неприводимым*. Представление единичной размерности всегда неприводимо.

Оказывается, что для одной и той же группы можно найти несколько различных групп матриц (в т.ч. образующих неприводимые представления), преобразующихся друг в друга по одной и той же таблице умножения, но различающихся по своему действию на различные объекты (например, на различные орбитали, принадлежащие атомам молекулы). В этом случае говорят, что эти объекты *преобразуются по различным неприводимым представлениям (НП)*.

Каждая группа имеет строго определенный набор неприводимых представлений, который имеет собственное обозначение. Преобразование объекта по данному НП означает, что объект имеет строго определенные свойства симметрии.

### Пример:

Молекула  $H_2O$  имеет группу симметрии  $C_{2v}$  с элементами  $E, C_2, \sigma_x, \sigma_y$

Пусть молекула лежит в плоскости OYZ, атом O на оси OZ, атомы H симметрично относительно OZ.

1s АО атомов H в H<sub>2</sub>O преобразуются этими операциями так:

Исходный объект	E	Поворот C <sub>2</sub>	Отражение $\sigma_v(x, z)$	Отражение $\sigma_v'(y, z)$
1s(A)+1s(B)	1s(A)+1s(B)	1s(B)+1s(A)	1s(A)+1s(B)	1s(B)+1s(A)

Можно сказать, что 1s АО преобразуются по НП (называемому обычно *полносимметричным НП* и обозначаемым A<sub>1</sub>), матрицы которого:

НП	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
A <sub>1</sub>	1	1	1	1

Аналогично преобразуется и орбиталь p<sub>z</sub> атома кислорода. С другой стороны, p<sub>x</sub> и АО атома кислорода имеют другие свойства: они преобразуются по правилам:

Исходный объект	E	Поворот C <sub>2</sub>	Отражение $\sigma_v(x, z)$	Отражение $\sigma_v'(y, z)$
p <sub>x</sub> (O)	p <sub>x</sub> (O)	-p <sub>x</sub> (O)	-p <sub>x</sub> (O)	p <sub>x</sub> (O)
p <sub>y</sub> (O)	p <sub>y</sub> (O)	-p <sub>y</sub> (O)	p <sub>y</sub> (O)	-p <sub>y</sub> (O)

Рассмотрим теперь две виртуальные (не заселенные в молекуле H<sub>2</sub>O) p<sub>x</sub>-АО атомов H, которые образуют комбинацию p<sub>x</sub>(A)-p<sub>x</sub>(B). Такой объект преобразуется иначе:

Исходный объект	E	Поворот C <sub>2</sub>	Отражение $\sigma_v(x, z)$	Отражение $\sigma_v'(y, z)$
p <sub>x</sub> (A)-p <sub>x</sub> (B)	p <sub>x</sub> (A)-p <sub>x</sub> (B)	p <sub>x</sub> (A)-p <sub>x</sub> (B)	-p <sub>x</sub> (A)+p <sub>x</sub> (B)	-p <sub>x</sub> (A)+p <sub>x</sub> (B)

Преобразования, соответствующие операциям симметрии над таким объектом, можно представить как (1, 1, -1, -1). Можно показать, что других типов объектов, операции над которыми удовлетворяют таблице умножения группы C<sub>2v</sub>, не существует. Это означает, что группа симметрии C<sub>2v</sub> имеет 4 (одномерных) неприводимых представления:

НП	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v'(y, z)$
A <sub>1</sub>	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1

$B_2$	1	-1	-1	1
-------	---	----	----	---

(Обозначение А или В означает симметрию/асимметрию НП относительно поворота, индекс 1 или 2 – симметрию/асимметрию относительно отражения)

В случае группы  $C_{2v}$  все НП оказываются одномерными. Одномерность всех НП возможна только в абелевых группах (но даже если группа абелева, не обязательно, что все НП одномерные, примером является группа  $C_3$ ). В неабелевых группах размерность НП может быть выше, например, группы  $C_{3v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_{5v}$ ,  $C_{5h}$ ,  $D_{5d}$ ,  $D_{5h}$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  и др. имеют одно- и двумерные НП, группы  $T_d$ ,  $O_h$  имеют одно-, двух- и трехмерные НП. Группа  $I_h$  имеет НП размерности 1, 3, 4, 5.

Например, группа симметрии  $C_3$  имеет одно одномерное и одно двумерное НП:

НП	E	$C_3$	$C_3^2$
A	1	1	1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

То, что матрицы НП E действительно описывают повороты легко убедиться: умножение матрицы на какой-либо вектор приводит к вектору, повернутому на плоскости OXY на  $120^\circ$  или  $240^\circ$  вокруг центра координат в положительном направлении, например:

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}$$

Двумерные НП, соответствующие поворотам, иногда описываются не матрицами, а комплексными числами. Это подразумевает, что умножение на комплексное число описывает вращение вектора на плоскости комплексных чисел. Например, в случае группы  $C_3$  те же НП могут быть записаны в виде:

НП	E	$C_3$	$C_3^2$
A	1	1	1
E	1	$e^{2\pi i/3}$	$e^{-2\pi i/3}$

Многие свойства матриц НП отражаются в особой функции этих матриц, называемых характеристиками.

● *Характером*  $\chi_{\Gamma}(g)$  НП  $\Gamma$  группы  $G$ , соответствующим операции  $g \in G$  называется *след матрицы*  $A^{(\Gamma,g)}$ , соответствующей этой операции в данном НП, т.е. сумма ее диагональных элементов:

$$\chi_{\Gamma}(g) = \sum_i A_{ii}^{(\Gamma,g)}.$$

Во многих случаях характерами пользоваться удобнее, чем матрицами НП, поскольку характеры всегда одномерны. Однако в некоторых случаях (в нашем курсе этого не потребуются) знания характеров недостаточно и в формулах фигурируют сами матрицы НП или их элементы.

Например, таблица характеров группы  $C_3$  имеет только одномерные элементы:

НП	$E$	$C_3$	$C_3^2$
A	1	1	1
E	2	-1	-1

Эта таблица, однако, не позволяет построить векторы, получаемые после поворотов, как это сделано выше. Таким образом, характеры отражают многие, но не все свойства неприводимых представлений.

### 6.5. Обозначения неприводимых представлений

Для обозначения НП приняты следующие обозначения:

A, B – одномерное НП, симметричное/асимметричное относительно главной оси;

$1, 2$  – НП, симметричные/асимметричные относительно плоскостей  $\sigma_v$  или  $\sigma_d$ ;

‘, ’’ – НП, симметричные/асимметричные относительно плоскости  $\sigma_h$ ;

$g, u$  – симметрия/асимметрия относительно инверсий (*gerade/ungerade* – нем.: четный/нечетный) ;

E – дважды вырожденное (двумерное) НП;

T (или F) – трижды вырожденное (трехмерное) НП.

В группах  $C_{\infty v}$  или  $D_{\infty h}$  НП, симметричные относительно поворотов  $C_{\infty}$ ,  $C_2$ ,  $C_4$ ... обозначаются как  $\Sigma, \Pi, \Delta$ ...; симметрия относительно отражений в плоскости  $\sigma_h$  – верхним индексом + или – ; симметрия относительно  $i$  – нижним

индексом  $g$  или  $u$ . Например, обозначения НП в ГС  $D_{\infty h}$ :  $\Sigma_g^+, \Pi_u^-, \Delta_g^-$ . (Эти обозначения НП лежат в основе известной классификации химических связей по типам  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ , которая будет рассмотрена ниже).

## 6.6. Применение теории групп в квантовой химии

Применение теории групп в квантовой химии базируется на нескольких теоремах, которые приводятся здесь без доказательств:

1. Операции симметрии, соответствующие группе симметрии молекулы, не изменяют гамильтониан молекулы (симметрия гамильтониана соответствует полносимметричному НП группы симметрии молекулы).
2. Любая ВФ, являющаяся решением УШ с данным гамильтонианом преобразуется по одному из НП данной группы симметрии.
3. ВФ системы (МО, АО), преобразующиеся по различным НП группы симметрии данной системы, имеют нулевые интегралы перекрывания и нулевые элементы гамильтониана и фокиана:

$$S_{ij} = 0, H_{ij} = 0, F_{ij} = 0.$$

4. Если базис АО, в котором выражается матрица гамильтониана, преобразуется по НП группы симметрии молекулы, гамильтониан

имеет блочно-диагональный вид, например 
$$\begin{pmatrix} X & & & \\ & X & & \\ & & X & X \\ & & X & X \end{pmatrix},$$
 причем

диагональные блоки соответствуют различным НП группы симметрии молекулы.

Эти теоремы позволяют:

1. Классифицировать ВФ молекулы, в т.ч. МО и базисные АО.
2. Не делая каких-либо расчетов указать, какие ВФ (МО или АО) перекрываются и взаимодействуют между собой.
3. Сократить размерность задачи при решении секулярного уравнения и уменьшить объем вычислений.

## 6.7. Классификация МО по НП данной группы симметрии

Чтобы классифицировать МО по НП данной группы симметрии, надо

1. Подействовать на МО поочередно всеми операции симметрии данной группы

$$\varphi_i = g_i^{(\Gamma)} \varphi_0.$$

2. Сравнить полученные МО  $\varphi_i$  с исходной МО  $\varphi_0$  и по таблице НП (или их характеров) и определить, какому НП эквивалентно данное преобразование.

Для решения этой задачи таблицы характеров достаточно только в случае абелевых групп. В случае двух- и трехмерных НП может возникнуть необходимость рассматривать не таблицы характеров, а матрицы НП.

Используемая для классификации группа симметрии не обязательно должна точно соответствовать группе симметрии молекулы. Можно использовать группу более низкой симметрии или группу сходной симметрии, в последнем случае классификация будет приближенной.

Пример:

Решение молекулярного УШ для этилена  $C_2H_4$  методом Хюккеля приводит к двум  $\pi$ -МО:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= N_1(\chi_1 + \chi_2) \\ \varphi_2 &= N_2(\chi_1 - \chi_2).\end{aligned}$$

Здесь  $\chi_1, \chi_2$  – базисные  $p$ -АО атомов углерода. Расположим молекулу в соответствии с ГС  $D_{2h}$ : ось второго порядка направлена по OZ, оси второго порядка  $C_2'$  – по OX, OY. Пусть молекула лежит в плоскости OXY,  $\pi$  –  $\pi$  связь по оси OY.

Характеры НП ГС  $D_{2h}$  есть:

НП	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Проводя все преобразования симметрии над  $\varphi_1$ , получаем:

$$\begin{aligned}
E\varphi_1 &= \varphi_1 \\
C_2(z)\varphi_1 &= C_2(z)(\chi_1 + \chi_2) = (\chi_2 + \chi_1) = \varphi_1 \\
C_2(y)\varphi_1 &= C_2(y)(\chi_1 + \chi_2) = (-\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_1 \\
C_2(x)\varphi_1 &= C_2(x)(\chi_1 + \chi_2) = (-\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_1 \\
i\varphi_1 &= i(\chi_1 + \chi_2) = (-\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_1 \\
\sigma(xy)\varphi_1 &= \sigma(xy)(\chi_1 + \chi_2) = (-\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_1 \\
\sigma(xz)\varphi_1 &= \sigma(xz)(\chi_1 + \chi_2) = (\chi_2 + \chi_1) = \varphi_1 \\
\sigma(yz)\varphi_1 &= \sigma(yz)(\chi_1 + \chi_2) = (\chi_1 + \chi_2) = \varphi_1
\end{aligned}$$

Отсюда следует, что матрицы преобразования есть (1, 1, -1, -1, -1, -1, 1, 1), т.е. соответствуют НП  $B_{1u}$ . Вывод: МО  $\varphi_1$  преобразуется по НП  $B_{1u}$ .

Проводя аналогичные преобразования для  $\varphi_2$  делаем выводы, что она преобразуется по НП  $B_{3g}$ :

$$\begin{aligned}
E\varphi_2 &= \varphi_2 \\
C_2(z)\varphi_2 &= C_2(z)(\chi_1 - \chi_2) = (\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_2 \\
C_2(y)\varphi_2 &= C_2(y)(\chi_1 - \chi_2) = (-\chi_2 + \chi_1) = -\varphi_2 \\
C_2(x)\varphi_2 &= C_2(x)(\chi_1 - \chi_2) = (-\chi_2 + \chi_1) = \varphi_2 \\
i\varphi_2 &= i(\chi_1 - \chi_2) = (-\chi_2 + \chi_1) = \varphi_2 \\
\sigma(xy)\varphi_2 &= \sigma(xy)(\chi_1 - \chi_2) = (-\chi_1 + \chi_2) = -\varphi_2 \\
\sigma(xz)\varphi_2 &= \sigma(xz)(\chi_1 - \chi_2) = (\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_2 \\
\sigma(yz)\varphi_2 &= \sigma(yz)(\chi_1 - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_2) = \varphi_2
\end{aligned}$$

Важно помнить, что результат классификации НП зависит от выбора системы координат. Если ориентировать молекулу иначе, те же МО будут иметь другое обозначение.

Если ГС имеет двух- или трехмерные НП, классификация осложняется тем, что преобразование симметрии нельзя однозначно выполнить на основе характеров – нужны матрицы НП (или можно использовать другой метод классификации – метод проектирования).

Во многих случаях трудностей можно избежать, используя более простую группу. Например, МО этилена можно классифицировать по НП ГС  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v'(y, z)$
$A_1$	1	1	1	1

A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1

МО  $\varphi_1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> преобразуется по НП A<sub>1</sub> ГС C<sub>2v</sub>:

$$E\varphi_1 = \varphi_1$$

$$C_1\varphi_1 = C_2(\chi_1 + \chi_2) = (\chi_2 + \chi_1) = \varphi_1$$

$$\sigma(xz)\varphi_1 = \sigma(xz)(\chi_1 + \chi_2) = (\chi_1 + \chi_2) = \varphi_1$$

$$\sigma(yz)\varphi_1 = \sigma(yz)(\chi_1 + \chi_2) = (\chi_1 + \chi_2) = \varphi_1$$

МО  $\varphi_2$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> преобразуется по НП B<sub>2</sub> ГС C<sub>2v</sub>:

$$E\varphi_2 = \varphi_2$$

$$C_2\varphi_2 = C_2(\chi_1 - \chi_2) = (\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_2$$

$$\sigma(xz)\varphi_2 = \sigma(xz)(\chi_1 - \chi_2) = (\chi_2 - \chi_1) = -\varphi_2$$

$$\sigma(yz)\varphi_2 = \sigma(yz)(\chi_1 - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_2) = \varphi_2$$

Классификация может быть проведена как по точной ГС, так и по более простой ГС, являющейся подгруппой данной группы. Кроме того, классификация может быть проведена по ГС, которая лишь приближенно описывает симметрию молекул.

## 6.8. Симметрия МО и одноэлектронные энергии

Знание симметрии МО позволяет без проведения расчетов сделать качественные выводы о характере расположения уровней энергии данных МО:

- Все МО, преобразующиеся по одномерным НП, невырождены.
- МО, преобразующиеся по  $n$ -мерным НП,  $n$ -кратно вырождены.

Таким образом, можно предсказать, что в молекулах с симметрией C<sub>1</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>i</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>2v</sub>, C<sub>2h</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>2h</sub>, D<sub>2d</sub> не будет вырожденных МО, а в молекулах с симметрией C<sub>n</sub>, D<sub>n</sub>, C<sub>nv</sub>, D<sub>nh</sub>, D<sub>nd</sub> ( $n > 2$ ) будут только либо невырожденные, либо дважды вырожденные МО. Тривжды вырожденные МО могут появиться только в высокосимметричных молекулах с симметрией T<sub>d</sub>, O<sub>h</sub> или I<sub>h</sub>. В молекулах с ГС I<sub>h</sub> возможно также 5-кратное вырождение. Группу орбиталей одного вырождения, обладающую определенной энергией и преобразующуюся по НП

$\Gamma$ , мы будем называть далее *электронной оболочкой* симметрии  $\Gamma$  данной молекулы, аналогично *s, p, d...*-оболочкам атома.

Свойства вырожденности/невырожденности оболочек остаются неизменными при любых искажениях молекулы (например, при растяжении связей), при условии, что эти искажения не изменяют группу симметрии молекулы.

Абсолютные энергии МО и их относительное расположение на шкале энергий теория групп предсказать не позволяет, поскольку эти свойства определяются конкретными деталями взаимодействия электронов и ядер. Может также случиться, что при изменении какого-либо структурного параметра молекулы, орбитали разной симметрии изменяют свою энергию так, что в какой-то момент их энергии сравниваются. Такую ситуацию, которая встречается весьма редко, называют *случайным вырождением* МО. Случайное вырождение не подчиняется теории групп и не может быть предсказано на основе групповых соображений.

### 6.9. Прямая сумма и прямое произведение. Разложение прямых произведений и правила отбора

Пусть какая-либо функция координат  $f_1$  преобразуется по НП  $\Gamma_1$  некоторой группы  $G$ , а другая функция  $f_2$  – по НП  $\Gamma_2$  той же группы. По какому НП преобразуются их произведение  $f_1 f_2$ ?

Теория групп дает следующий ответ: произведение преобразуется по т.н. *прямому произведению* неприводимых представлений  $\Gamma = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2$ , которое есть матрица  $\mathbf{C}$ , размерность которого равна произведению размерностей матриц  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  представлений  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , а элементы матрицы  $\mathbf{C} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$  определяются как:

$$c_{m,n} = c_{(i,j),(k,l)} = a_{ij} b_{kl}$$

где  $(i, j)$  и  $(k, l)$  есть упорядоченные пары индексов матриц-сомножителей.

Такое произведение само является представлением той же группы, причем в общем случае приводимым. Следовательно, выбором базиса его матрицы можно привести к матрицам одного и того же блочно-диагонального вида, который называется *прямой суммой* НП:

$$\begin{pmatrix} (m_1 \times m_1) & & & 0 \\ & (m_2 \times m_2) & & \\ & & (m_3 \times m_3) & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Эти блоки соответствуют матрицам отдельных НП той же группы (но необязательно  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ ), что записывается в виде:

$$\Gamma = \Gamma'_1 \oplus \Gamma'_2 \oplus \dots$$

Таким образом, произведение функций будет преобразовываться по одному из НП группы  $G$ , которые входят в прямую сумму. На практике это означает, что произведение функций  $f_1 f_2$  можно разложить на несколько слагаемых, каждое из которых преобразуется по своим НП  $\Gamma'_1, \Gamma'_2$ , причем необязательно совпадающим с исходными НП  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ .

Этот факт позволяет использовать теорию групп для предсказания того, будут ли произведения различных функций давать ненулевые интегралы вида  $\int \varphi_1 F \varphi_2 dV$ . Интеграл по всему пространству будет нулевым если подынтегральное выражение меняет знак при операциях симметрии. Другими словами, чтобы интеграл был ненулевым, требуется, чтобы подынтегральное выражение преобразовывалось по полносимметричному представлению. Следовательно, мы можем рассмотреть НП функций  $\varphi_1, F, \varphi_2$ , найти их прямое произведение и разложить его в прямую сумму новых НП. Если в этом разложении будет присутствовать полносимметричное НП, интеграл будет ненулевым.

Для проведения этой операции достаточно знать таблицу характеров и воспользоваться следующими свойствами:

1. Характер прямого произведения двух НП есть произведение характеров отдельных НП.
2. Коэффициент, с которым данное НП  $\Gamma_i$  входит в разложение приводимого представления  $\Gamma$  по неприводимым, дается формулой:

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{N_G} \sum_{R \in G} \chi_{\Gamma}(R) \chi_{\Gamma_i}(R)$$

Здесь  $N_G$  – порядок группы  $G$ ;  $\chi_X(R)$  – характер НП  $X$  группы  $G$ , соответствующий операции  $R$  группы  $G$ ; суммирование ведется по всем операциям группы  $G$ .

Пример 1:

Есть ли дипольный момент у электрона на молекулярной орбитали, преобразующейся по НП  $B_2$  ГС  $C_{2v}$ ?

Оператор дипольного момента  $\mu_x = ex$  преобразуется по НП  $B_1$  (см. таблицу характеров). Величина дипольного момента электрона, находящегося на орбитали  $\varphi_1$ :  $\mu_x = \int_V \varphi_1(ex)\varphi_1 dV$ . Подынтегральное выражение преобразуется по прямому произведению  $B_2 \otimes B_1 \otimes B_2$ . Его характеры есть почленное произведение характеров трех НП, поэтому они равны (1,-1,1,-1). Это представление неприводимо и не включает НП  $A_1$ . Следовательно, дипольный момент  $\mu_x$  равен нулю. Тот же вывод получаем для  $\mu_y$ . Но компонента  $\mu_z$  (НП  $A_1$ ), дает в подынтегральном выражении НП  $A_1$ . Следовательно у такого электрона может быть дипольный момент, причем только  $\mu_z$ .

### Пример 2:

Будет ли наблюдаться в электронном спектре молекулы ГС  $C_{2v}$  переход с орбитали  $\varphi_1$ , преобразующейся по НП  $B_2$ , на орбиталь  $\varphi_2$ , преобразующейся по НП  $B_1$ ?

В соответствии с классической электродинамикой, интенсивность электромагнитного излучения (поглощения) при изменении состояния системы определяется изменением дипольного момента. В случае электронного перехода три компоненты дипольного момента

$$\mu_x = \int_V \varphi_1(ex)\varphi_2 dV, \quad \mu_y = \int_V \varphi_1(ey)\varphi_2 dV, \quad \mu_z = \int_V \varphi_1(ez)\varphi_2 dV$$

преобразуются по НП:  $B_2 \otimes B_1 \otimes B_1 = B_2$ ,  $B_2 \otimes B_2 \otimes B_1 = B_1$ ,  $B_2 \otimes A_1 \otimes B_1 = A_2$ . Поскольку ни одна из компонент не преобразуется по полносимметричному представлению, такой переход не будет проявляться в спектре.

## **6.10. Симметрия многоэлектронной волновой функции**

До сих пор отнесение по ГС проводилось для МО, т.е. одноэлектронных волновых функций. Полная многоэлектронная ВФ молекулы в приближении Хартри-Фока представляет собой антисимметризованное произведение (детерминант) одноэлектронных волновых функций. Возникает вопрос, как связана симметрия одноэлектронных функций с симметрией многоэлектронной функции молекулы. Ответ на этот вопрос дает теория групп, которая приводит

к выводу, что если многоэлектронная ВФ есть произведение одноэлектронных МО:

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

то НП многоэлектронной ВФ связано с НП МО выражением:

$$\Gamma_\Psi = \Gamma_{\varphi_1} \otimes \Gamma_{\varphi_2} \otimes \dots \otimes \Gamma_{\varphi_n}$$

Здесь символ  $\otimes$  означает прямое произведение неприводимых представлений отдельных МО. В общем случае свойства и правила вычисления прямого произведения в данном курсе не рассматриваются, однако если сомножители  $\Gamma_{\varphi_i}$  являются одномерными НП, то их прямое произведение также неприводимо и его характеры есть произведения характеров сомножителей:

$$\chi_{\Gamma_\Psi} = \chi_{\Gamma_{\varphi_1}} \cdot \chi_{\Gamma_{\varphi_2}} \cdot \dots \cdot \chi_{\Gamma_{\varphi_n}}$$

Например, если группа симметрии молекулы  $C_{2v}$ , и два неспаренных электрона заселяют МО, преобразующиеся по НП  $A_2$  и  $B_2$ , то полная ВФ имеет симметрию  $B_1$ :

	E	$C_2$	$\sigma$	$\sigma'$	
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_2$	1	-1	-1	1	
$A_2 \times B_2 =$	1	-1	1	-1	$= B_1$

Если  $\varphi_i$  преобразуются по дву- или трехмерным НП, их прямое произведение может быть приводимым и симметрия ВФ определяется более сложными правилами (подробнее см., например, Минкин, Симкин, Миняев Теория строения молекул).

На практике удобно воспользоваться несколькими простыми правилами определения симметрии многоэлектронной ВФ:

1. Если в молекуле все электронные оболочки полностью заселены спаренными электронами, то НП молекулярной ВФ – полносимметричное.
2. Если в молекуле имеется набор оболочек, полностью заполненных спаренными электронами, плюс один электрон произвольного спина, то

НП молекулярной ВФ соответствует НП МО, на которой находится неспаренный электрон.

3. Если в молекуле имеется несколько однократно заполненных невырожденных МО, НП молекулярной ВФ определяется почленным произведением характеров НП однократно заполненных орбиталей (как в вышеприведенном примере).

В случае частичного заселения вырожденных орбиталей, симметрия молекулярной ВФ определяется более сложным методом.

### 6.11. Обозначения молекулярных термов и орбиталей

Зависимость полной энергии молекулы с многоэлектронной ВФ строго определенной симметрии от какого-либо структурного параметра называется *электронным термом молекулы*.

Молекулярные электронные термы обозначаются в виде  $I^{2S+1}A$ , где  $2S+1$  – мультиплетность состояния,  $A$  – обозначение неприводимого представления группы симметрии (в соответствии с обозначениями, используемыми в таблицах характеров), по которому преобразуется волновая функция данного состояния. Так как симметрия ядерного остова молекулы может изменяться в процессе колебаний, то под группой симметрии молекулы принято понимать симметрию ее равновесной ядерной конфигурации. Символ  $I$  обозначает числовой или буквенный идентификатор состояния. Для состояний, наблюдаемых экспериментально, в качестве идентификатора используются латинские буквы, при этом основное состояние (состояние с минимальной энергией) обозначается буквой  $X$ . Возбужденные состояния той же мультиплетности, что и основное, обозначают заглавными буквами:  $A, B, C, D, \dots$  в порядке возрастания их энергий. Состояния с мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного состояния, принято обозначать строчными латинскими буквами:  $a, b, c, \dots$  также в порядке возрастания их энергий.

#### Пример:

Молекула дикислорода ( $O_2$ ) имеет симметрию  $D_{\infty h}$ , симметрия молекулы не меняется в процессе колебания ядер. Основное электронное состояние триплетное, волновая функция преобразуется по НП  $\Sigma_g^-$ . Это состояние обозначается как  $X^3\Sigma_g^-$ . Низшие синглетные ( $2S+1=1$ ) состояния кислорода

преобразуются по НП ГС  $D_{\infty h}$   $\Delta_g, \Sigma_g^+, \Sigma_u^-$ . Они будут обозначены как  $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, c^1\Sigma_u^-$ .

Часто вместо буквенного идентификатора, используют число, являющееся просто порядковым номером состояния с заданными мультиплетностью и симметрией. При таком способе идентификации, низшие синглетные состояния молекулы кислорода будут обозначаться как  $1^1\Delta_g, 1^1\Sigma_g^+, 1^1\Sigma_u^-$ .

Для несимметричных молекул (ГС  $C_1$ ), применять эту схему обозначений бессмысленно, т.к., эта группа имеет только одно неприводимое представление. Поэтому состояния несимметричных молекул обозначают как  $A_n$ , где  $A$  – первая буква в общепринятых обозначениях мультиплетности состояний: **S**inglet, **D**oublet, **T**riplet, **Q**uartet и т.д., а  $n$  – номер состояния (в порядке возрастания энергии, основному состоянию соответствует  $n=0$ ). Так, основное синглетное состояние молекулы  $\text{CH}_3\text{NO}$  будет обозначаться как  $S_0$ , первое возбужденное синглетное –  $S_1$ , триплетные возбужденные состояния –  $T_1, T_2$  и т.д.

Для линейных молекул обозначения неприводимых представлений сопоставляются с проекцией полного орбитального момента на ось, проходящую через ядра молекулы. Заглавные греческие буквы  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  в обозначениях неприводимых представлений соответствуют проекциям полного углового момента

$$\Lambda = \sum_i l_i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Одним из важных случаев такой классификации МО является приближенная классификация МО, соответствующих связям атомов А–В, по НП двухатомных молекул. Двухатомные молекулы имеют ГС  $C_{\infty v}$  или  $D_{\infty h}$ . В первом случае, элементы симметрии есть  $\{E, C_1, C_2, \dots, C_{\infty}, \infty\sigma_v\}$ . Во втором имеется также центр инверсии  $i$ .

НП, симметричные относительно поворотов  $C_{\infty}, C_2, C_4, \dots$ , т.е. относительно поворота на произвольный угол, на угол  $\pi$ , угол  $\pi/2, \dots$ , обозначаются как  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ , а симметрия НП  $\Sigma$  относительно отражений в плоскости – верхним индексом + или – , симметрия относительно  $i$  – нижним индексом  $g$  или  $u$ . Например, обозначения НП в ГС  $D_{\infty h}$ :  $\Sigma_g^+, \Pi_u, \Delta_g$ .

Отсюда возникает известная классификация связей  $\sigma, \pi, \delta$  - связи, симметричные относительно поворотов  $C_{\infty}, C_2, C_4$ , т.е. на произвольный угол,

на угол  $\pi$ , угол  $\pi/2$ . Следует отметить, что такая классификация связей строго соответствует только линейным молекулам. Однако, она широко применяется и для произвольных молекул, в этом случае с точки зрения теории групп она является приближенной.

Одноэлектронные ВФ (молекулярные орбитали) обозначаются аналогично молекулярным термам, но символы НП записываются строчными буквами:  $a_1, b_2, b_{3u}$  и т.д.

## 6.12. Корреляционные диаграммы и правила симметрии

Знание симметрии позволяет делать качественные предсказания, касающиеся реакционной способности, а также качественно описывать закономерности, наблюдаемые в эксперименте. Обычно для этого используют т.н. корреляционные диаграммы.

*Корреляционная диаграмма* – зависимость изменения энергии термов или МО при изменении какого-либо параметра системы (межатомного расстояния, расстояния между фрагментами, угла между связями и других структурных параметров).

Для корреляционных диаграмм существуют несколько важных правил:

### 1. Правило непересечения электронных термов (*avoided crossing rule*).

Термы одинаковой мультиплетности, относящиеся к одному и тому же НП, на одномерных корреляционных диаграммах не пересекаются. Пересекаться могут только термы разной симметрии. (Рис.15).

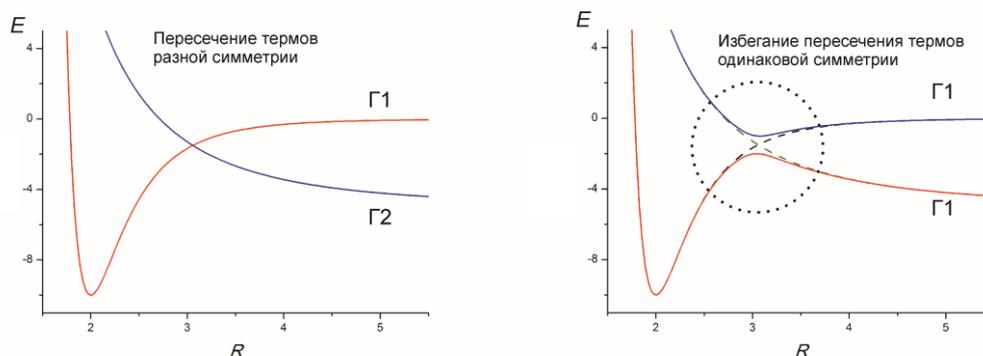


Рис.15. Пересечение молекулярных термов, преобразующихся по разным НП  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  и непересечение термов, преобразующихся по одному и тому же НП  $\Gamma_1$

### 2. Правило конического пересечения (*conical intersection*). Термы одинаковой мультиплетности, относящиеся к одному и тому же НП

(или к разным НП, но с разрешенными правилами отбора электронными переходами), зависящие от нескольких атомных координат, сближаются как две конические поверхности (Рис.16).

Точка конического пересечения обеспечивает очень быстрый переход между термами и во многих фотохимических реакциях является основным каналом безызлучательного тушения электронного возбуждения.

3. *Правило непересечения орбиталей.* Если орбитали системы относятся к одному гамильтониану и имеют одну симметрию, они в процессе реакции не пересекаются (аналогично молекулярным термам).
4. *Правило сохранения орбитальной симметрии.* В процессе реакции электроны имеют тенденцию оставаться на орбиталях с исходной симметрией.

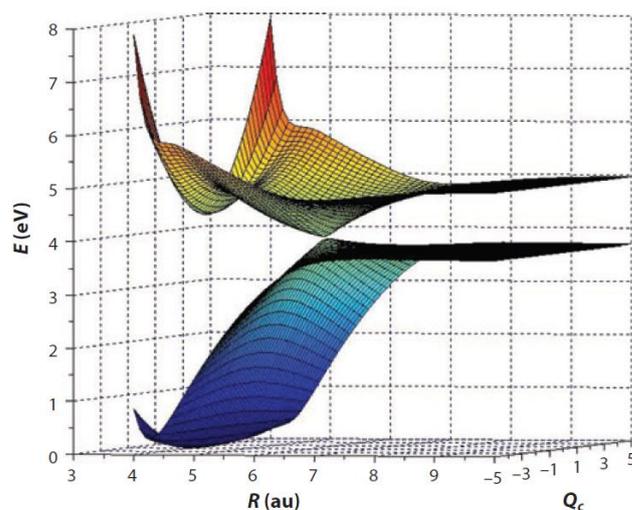
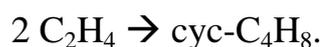


Рис.16. Коническое пересечение ППЭ основного и возбужденного состояния пиррола (Воспроизводится из [8])

Применение этих правил можно проиллюстрировать на примере реакции циклизации этилена:



При сближении двух молекул этилена две пары вырожденных МО (пара ВЗМО и пара НСМО) расщепляются на четыре МО различной симметрии, которые удобно классифицировать их по ГС  $D_{2h}$ . В дальнейшем при формировании связей С-С с образованием цикла эти МО изменяют свою

энергию так, что энергия ВЗМО  $b_{1u}$  сильно возрастает, а энергия НСМО  $b_{2u}$  понижается (см. Рис.17). Поскольку электроны имеют тенденцию оставаться на МО с исходной симметрией, при термической циклизации (путь реакции показан на диаграмме красными стрелками) возникает высокий энергетический барьер и реакция становится невозможной (запрещена по симметрии). Однако если реакции предшествует фотохимическое возбуждение (УФ облучение), электроны при поглощении фотона могут перейти на НСМО и остаться на ней в ходе реакции (путь реакции показан синими стрелками). В этом случае фотовозбужденная система будет реагировать с низкой или нулевой энергией активации. Применение этих правил приводит к выводу: термическая реакция циклизации этилена невозможна, возможна только фотохимическая реакция.

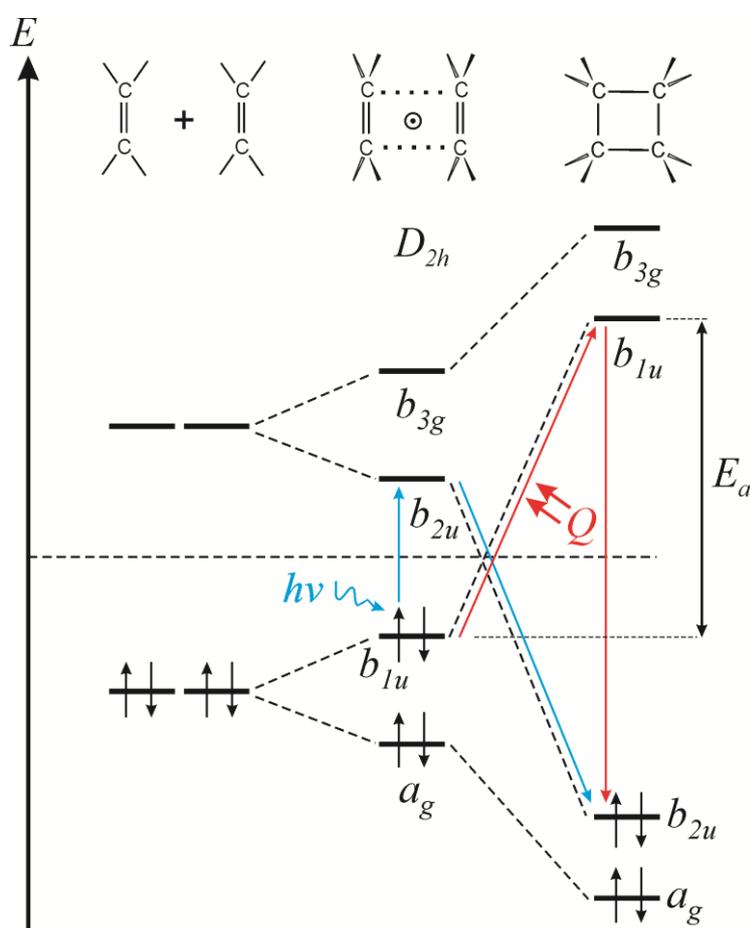


Рис.17. Корреляционная диаграмма реакции циклизации этилена

Эти правила лежат в основе т.н. правил Вудворда-Гоффмана в органической химии, теории перициклических реакций и др. теорий органической химии. Все они имеют исключения, обусловленные приближенностью картины ППЭ, основанной на одноэлектронном

приближении. Тем не менее, во многих случаях эти правила выполняются очень хорошо, что дает возможность рационализировать химические закономерности, выявить их причину и сделать предсказания о протекании реакций только на основе свойств симметрии молекул.

## Глава 7

### Современные квантовохимические методы

#### 7.1. Основные группы квантовохимических методов

Метод Хартри-Фока, являясь идейной базой большинства современных методов квантовохимического моделирования, не обеспечивает точности, требуемой сегодня в практике химического исследования. Более того, в ряде случаев его ограничения приводят к качественно неверным результатам или невозможности расчета тех или иных характеристик молекул (например, энергий возбужденных состояний). Поэтому в настоящее время разработано большое количество более точных и специализированных методов, позволяющих проводить высокоточные расчеты для различных систем, в том числе и таких, для которых метод Хартри-Фока не применим.

Все современные методы квантовой химии можно разбить на три большие группы:

1. Неэмпирические методы, называемые также методами *ab initio* (лат. «с начала»), в которых молекулярное уравнение Шредингера решается строго, путем введения последовательных приближений, примером чего является метод Хартри-Фока-Рутана. При таком решении не используются какие-либо подгоночные параметры, калибруемые по данным эксперимента или какие-либо предположения, строгость которых неясна.
2. Полуэмпирические методы, в которых при решении молекулярного уравнения Шредингера для ускорения расчета ряд элементов заменяется на параметры, подбираемые по данным эксперимента так, чтобы добиться наилучшего согласия с экспериментальными данными.
3. Теория функционала плотности, которая основана на уравнениях, отличных от уравнения Шредингера, и которая в ряде случаев использует приближения, строгость которых не доказана.

Все три группы методов имеют свои достоинства и недостатки, и свои области применения, обусловленные различной точностью и производительностью. Прежде чем рассматривать эти методы, обсудим, что понимать под точностью квантовохимического метода.

## 7.2. Точность квантовохимических методов

Под точностью квантовохимического метода понимают характерное отклонение рассчитанных параметров определенного типа для данного класса соединений от экспериментально определенных значений этих параметров.

Это определение предполагает два ограничения. Во-первых, говоря о точности, следует всегда указать определенную характеристику химической системы или реакции, которая может быть экспериментально определена: энергию реакции, длину связи, потенциал ионизации, дипольный момент и т.д. Без этого указания нельзя сказать, какой метод более точный.

Во-вторых, следует указать, для какого класса соединений или других химических систем, реакций рассчитывается эта характеристика. Как правило, разные классы соединений или реакций (например, углеводороды, органические галогенпроизводные, неорганические молекулы и т.д.) характеризуются различным согласием результатов расчета с экспериментальными данными.

Обычно характеристики, сравниваемые с экспериментом это:

- структурные параметры (длины связи, валентные и диэдральные углы, параметры кристаллической решетки),
- энергетические и термодинамические параметры (энергии реакций, их термодинамические функции),
- электронные параметры (потенциалы ионизации, дипольные моменты)
- спектральные параметры (частоты колебаний, ИК интенсивности, энергии возбуждения в оптических или УФ спектрах).

Отметим, что некоторые экспериментальные величины не могут быть характеристикой точности, поскольку их прямой расчет невозможен или сильно затруднен. Примером являются энтальпии образования из простых веществ, если стандартное состояние этих веществ жидкое или кристаллическое. Наоборот, ряд расчетных характеристик нельзя сравнить с экспериментом, поскольку их теоретическое определение неоднозначно: заряды атомов, порядки связей, степень гибридизации и т.д.

Количественными характеристиками согласия между теоретическими и экспериментальными значениями могут быть:

- Среднее отклонение расчетных характеристик от экспериментальных:

$$\varepsilon_m = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{calc} - X_{exper})}{n}.$$

Здесь  $X_{calc}$  - рассчитанная характеристика в данном соединении (реакции);  $X_{exper}$  - экспериментально определенное значение этой же характеристики;  $n$  – число сравниваемых характеристик.

- Среднее абсолютное отклонение:

$$\varepsilon_a = \frac{\sum_{i=1}^n |X_{calc} - X_{exper}|}{n}.$$

- Среднеквадратичное отклонение:

$$\varepsilon_{sq} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{calc} - X_{exper})^2}{n}.$$

Могут быть выбраны и другие статистические функции, характеризующие отклонение большого числа значений друг от друга. Эти величины характеризуют точность квантовохимического метода как некоторую погрешность  $\varepsilon$  или отклонение рассчитанной величины от надежно установленной экспериментальной величины.

Следует особо отметить: число значащих цифр, которые выдает компьютер в результате расчета ни в коем случае не является точностью расчета. Наоборот, получаемая величина должна округляться исследователем до уровня точности, который соответствует точности метода (или максимум на одну-две значащие цифры выше, для того чтобы был запас точности при обработке результатов).

### 7.3. Основные источники погрешностей квантовохимических методов

Основные источники погрешностей современных квантовохимических методов – это приближения, используемые при решении уравнения Шредингера. Наиболее значительные и часто возникающие среди них можно описать формулой:

$$\varepsilon = \varepsilon_{BO} + \varepsilon_{rel} + \varepsilon_{basis} + \varepsilon_{corr}.$$

Здесь  $\varepsilon$  - суммарное отклонение рассчитываемых параметров от экспериментальных;

$\varepsilon_{BO}$  - погрешность приближения Борна-Оппенгеймера, т.е. предположения, что электроны в молекуле движутся в поле неподвижных ядер. Для большинства молекул и химических реакций это приближение выполняется очень хорошо. Однако существует целый ряд физико-химических процессов (неадиабатические реакции, ряд фотохимических процессов, эффекты Яна-Теллера в молекулах и кристаллах), в которых приближение Борна-Оппенгеймера приводит к большим погрешностям и даже качественно неверным результатам.

$\varepsilon_{rel}$  - релятивистские погрешности, связанные с тем, что при решении уравнения Шредингера для молекул обычно не учитываются эффекты движения электронов с большими скоростями. Для большинства молекул атомов 1-4 периода эта величина мала. Однако по мере увеличения атомного номера релятивистские поправки быстро растут и для атомов 5 периода и выше приходится использовать специальные методы, компенсирующие эти поправки.

$\varepsilon_{basis}$  - погрешность неполноты базисного набора атомных орбиталей. Из-за того, что расчет всегда выполняется в конечном базисе АО, вариация молекулярной орбитали ограничена. Расширение базиса приводит к уменьшению этой погрешности, но это происходит довольно медленно и немонотонно и приводит к значительному увеличению вычислительных затрат. Поэтому в современных условиях погрешность неполноты базиса всегда один из главных источников отклонения теоретических результатов от эксперимента.

$\varepsilon_{corr}$  - погрешность, связанная с эффектами т.н. электронной корреляции. Природа этого эффекта состоит в том, что приближение Хартри-Фока описывает движение отдельных электронов как квазинезависимое движение, т.е. движение в среднем поле, создаваемом всеми остальными электронами. При этом одноэлектронная волновая функция (орбиталь) не зависит явно от координат других электронов. Многоэлектронная функция системы является произведением одноэлектронных функций. В действительности, многоэлектронная функция является более сложной функцией координат электронов, причем в нее входят координаты всех электронов.

Физически это означает, что при движении электронов в молекуле электроны избегают приближаться друг к другу на близкое расстояние, т.к. это повышает их энергию. Двигаясь друг относительно друга они «чувствуют» друг друга и изменяют «траектории», огибая приближающийся электрон. Метод

Хартри-Фока этот эффект не учитывает, т.к. его уравнения соответствуют движению электрона в некотором усредненном поле остальных электронов, в котором нет никакого сближения между частицами. Говорят, что движение электронов в этом случае некоррелировано, а энергию системы, получаемую на уровне метода Хартри-Фока, называют энергией некоррелированной волновой функции. Тогда любые поправки к этой энергии, связанные с учетом межэлектронного влияния будут учитывать *корреляцию электронов*, а сумму этих поправок можно назвать *энергией электронной корреляции  $E_c$* .

Разницу энергий между истинным коррелированным движением и энергией Хартри-Фока называют *энергией электронной корреляции*.

Физический смысл этой энергии заключается в понижении потенциальной энергии межэлектронного отталкивания за счет того, что электроны при своем движении в молекуле избегают приближаться друг к другу на малые расстояния.

Корреляция электронов, наряду с неполнотой базисного набора – один из главных источников погрешностей современных квантовохимических расчетов. Большинство современных и разрабатываемых сегодня квантовохимических теорий и методов направлено в той или иной степени на улучшение учета корреляционной энергии.

#### 7.4. Методы конфигурационного взаимодействия

ВФ в методе ХФ представляет собой единственный детерминант, построенный в предположении об определенном расселении электронов по одноэлектронным уровням. Энергии уровней и их разложение по базисным функциям получаются в процессе выполнения процедуры самосогласования. Обычно принимается, что электроны заселяют уровни энергии снизу вверх (*принцип Aufbau*). Однако мы можем также считать, что электроны могут расселиться не только по нижним уровням, а и по более высоким, образуя некоторые возбужденные конфигурации. Таких вариантов расселения (т.е. детерминантов) может быть много. Согласно принципу суперпозиции, ВФ системы должна быть линейной комбинацией таких ВФ (конфигураций) с некоторыми коэффициентами.

Для наглядности рассмотрим пример, когда в системе имеется четыре МО, среди которых две дважды занятых ( $\varphi_1, \varphi_2$ ) и две виртуальных ( $\varphi_3, \varphi_4$ ). Пусть основная конфигурация  $\Phi_0$  соответствует синглетному состоянию. Это предполагает, что и все возбужденные конфигурации  $\Phi_i$  также являются синглетными, поскольку взаимодействие между ВФ различной симметрии, в

том числе и спиновой, отсутствует (интеграл перекрывания равен нулю). Будем строить возбужденные конфигурации  $\Phi_i$  путем переноса одного электрона с какой-либо занятой МО основной конфигурации на какую-либо виртуальную орбиталь. При таком способе построения возможны следующие *электронные конфигурации*  $\Phi_i$ , т.е. способы расселения электронов по заданным одноэлектронным функциям  $\varphi_j$ , см. Рис.4.

$\varphi_4$	—	—	$-\downarrow$	—	$-\downarrow$
$\varphi_3$	—	$-\downarrow$	—	$-\downarrow$	—
$\varphi_2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow-$	$\uparrow-$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\varphi_1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow-$	$\uparrow-$
	$\Phi_0$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$

Рис.4. Электронные конфигурации, соответствующих детерминантам  $\Phi_i$

Каждая конфигурация  $\Phi_i$  может быть представлена детерминантом Слейтера, например (в сокращенной записи детерминанта, см. формулу (17)):

$$\Phi_0 = |\varphi_1(1)\alpha(1) \quad \varphi_1(2)\beta(2) \quad \varphi_2(3)\alpha(3) \quad \varphi_2(4)\beta(4)|,$$

$$\Phi_1 = |\varphi_1(1)\alpha(1) \quad \varphi_1(2)\beta(2) \quad \varphi_2(3)\alpha(3) \quad \varphi_3(4)\beta(4)| \quad \text{и т.д.}$$

Полная (многодетерминантная) функция  $\Psi$  записывается как

$$\Psi = a_0 \Phi_0 + a_1 \Phi_1 + a_2 \Phi_2 + a_3 \Phi_3 + a_4 \Phi_4 \quad (51)$$

Такая ВФ называется *конфигурационным рядом* или *рядом взаимодействия конфигураций* (*конфигурационного взаимодействия*). Одноэлектронные ВФ  $\varphi_i$ , из которых построены детерминанты  $\Phi_i$  могут быть найдены методом Хартри-Фока или выбраны иным способом (см. ниже).

Эту волновую функцию можно использовать в выражениях для задания матрицы Фока и матрицы интегралов перекрывания. Диагонализация полученной системы дает значения  $a_i$ , на которые дополнительно накладываются требования нормировки:

$$\sum_{i=1}^K a_i^2 = 1 \quad (52)$$

Найденные значения  $a_i$  можно интерпретировать следующим образом:  $a_i^2$  – это вероятность того, что многоэлектронная система в данный момент времени может быть экспериментально обнаружена в состоянии  $\Phi_i$ , соответствующем возбужденной конфигурации  $i$ , показанной на рис. 4.

Способ построения волновой функции, соответствующей рис. 4, называется методом *конфигурационного взаимодействия (KB) с однократными возбуждениями (Configuration Interaction with Single excitations, CIS)*. Аналогично можно рассмотреть т.н. *метод KB с однократными и двойными возбуждениями (Configuration Interaction with Single and Double excitations, CISD)*. Для этого следует включить в ряд все конфигурации, рассмотренные на Рис.4 и добавить к ним конфигурации, полученные путем переноса двух любых электронов с занятых МО основной конфигурации на любые свободные МО. Аналогично можно построить волновую функцию KB с тройными, четверными и т.д. возбуждениями (в нашем примере возбуждения выше четырехкратных невозможны, т.к. число электронов равно четырем). На практике все эти способы имеют меньшее значение, чем наиболее часто используемые методы CIS и CISD. Исключение составляет *метод полного конфигурационного взаимодействия, ПКВ (Full CI, FCI)*, в котором учитываются все возможные расселения всех  $N$  электронов системы по всем имеющимся орбиталям системы. Для любой реальной системы это означает учет огромного числа однодетерминантных функций. Поэтому метод FCI применяется, как правило, только для простых систем в качестве эталонного метода, обладающего наивысшей точностью среди всех возможных способов построения конфигурационного ряда при заданной основной (*референсной*) конфигурации  $\Phi_0$ . Сравнение его результатов с более простыми методами часто используется для оценки точности новых подходов и приближений. Получение практически важной химической информации с его помощью сильно ограничено.

Как правило, чем больше возбужденных конфигураций включается в ряд, тем точнее воспроизводится энергия. Однако это правило нельзя использовать слепо: различные конфигурации дают различный вклад в энергию системы. Таким образом, пренебрежение «важными» конфигурациями может иметь более негативные последствия, чем учет большого числа «неважных» детерминантов. Как правило, наибольшее значение для расчета энергии имеют одно- и двукратно возбужденные конфигурации, причем возбуждения на низколежащие уровни более важны, чем на высоколежащие.

## 7.5. Методы МКССП и CAS SCF

До сих пор предполагалось, что при построении ряда КВ использовались одноэлектронные функции, найденные методом Хартри-Фока-Рутана, и они оставались фиксированными при определении коэффициентов конфигурационного взаимодействия  $a_i$ . Однако, что будет, если мы снимем это ограничение? В этом случае волновая функция будет иметь  $K$  варьируемых коэффициентов  $a_i$  и  $L$  варьируемых коэффициентов  $c_j$  в разложении МО ЛКАО. При решении системы ХФР (1.2.9) все эти коэффициенты могут варьироваться одновременно так, чтобы добиться самосогласования (минимизации) электронной энергии системы так, как это делается в обычном методе ХФР. Различие будет заключаться только в виде волновой функции и деталях процедуры самосогласования. Такой подход к построению волновой функции называется *методом многоконфигурационного самосогласованного поля МКССП (multi-configuration self-consistent field, MCSCF)*.

Легко видеть, что такой подход имеет значительные преимущества перед методами ХФР и КВ, т.к. волновая функция обладает значительно большей гибкостью по сравнению с методами ХФ и КВ и, таким образом, позволяет добиться лучшей точности.

К сожалению, эти достоинства метода МК ССП часто сводятся на нет его недостатками, основным из которых является чрезвычайная трудоемкость процедуры самосогласования, время на выполнение которой часто в десятки и сотни раз превышает характерное время расчетов методами ХФ и КВ. Причиной этого является резкий рост числа детерминантов в разложении при увеличении размера системы. Для борьбы с этим недостатком, метод МК ССП в настоящее время используется в несколько упрощенном виде, обычно называемом *ССП в активном пространстве*. В этом варианте метода среди всех орбиталей системы выбирается подмножество орбиталей (т.н. активное пространство), которое, как предполагается, вносят основной вклад в возбуждения. Обычно этими орбиталями являются несколько орбиталей, примыкающих сверху и снизу к ВЗМО, хотя в активное пространство могут быть включены и другие, более низко- или высоколежащие орбитали. Орбитали активного пространства используются для построения конфигурационного ряда и проведения самосогласования полученной многоконфигурационной волновой функции. Остальные МО, не включенные в активное пространство, не варьируются. Это позволяет значительно укоротить ряд даже для многоэлектронных систем. Кроме того, упростить расчет можно, если при

построении ряда КВ учитывать не все возможные возбуждения, а только одно- или двукратные. Если же учитываются все возможные возбуждения в активном пространстве (т.е. полное КВ среди орбиталей активного пространства), такой вариант метода МК ССП называется *метод ССП в полном активном пространстве* (*complete active space self-consistent field, CAS SCF*), который наиболее часто применяется на практике.

Трудоемкость МК ССП – не единственный недостаток этого метода. Не менее сложен выбор начального приближения для начала процедуры самосогласования. Как правило, простой выбор орбиталей  $\phi_i$  (т.е. коэффициентов  $c_{ij}$  в разложении МО) на основе предварительного расчета расширенным методом Хюккеля (как это делается для выбора начального приближения в методе ХФР) или даже предварительного расчета методом Хартри-Фока, не гарантирует сходимости процедуры самосогласования. Более того, волновая функция МК ССП обладает свойством иметь множество локальных минимумов при проведении самосогласования. Таким образом, даже если процедура самосогласования завершилась успешно, нет гарантии, что полученная энергия имеет минимальное значение среди всех возможных ВФ. В настоящее время разработаны и продолжают совершенствоваться специальные рекомендации и процедуры для выбора начального приближения, однако до сих пор ни одна из них не позволяет полностью решить описанную выше проблему.

Дополнительной сложностью является выбор активного пространства. В ряде случаев в процессе самосогласования орбитали, которые в волновой функции начального приближения лежали вне активного пространства, в процессе расчета изменяют свою энергию и «вторгаются» в активное пространство или приближаются к нему (обычно такие орбитали называют «вторгающимися состояниями», *intruder states*). В этом случае они, по идее метода, должны учитываться при построении ряда КВ, однако изначальное задание активного пространства игнорирует их, что приводит к неправильным результатам расчета. Единого эффективного метода борьбы с этой трудностью нет. Поэтому, результаты любого расчета должны тщательно анализироваться для того, чтобы быть уверенным, что активное пространство изначально выбрано правильно.

Описанные выше недостатки метода МК ССП не умаляют его главного достоинства – возможности гибкого описания многоконфигурационных состояний, в том числе ионных структур, бирадикалов, систем с

вырожденными электронами, переходных состояний, волновые функции которых имеют значительный вклад многодетерминантных функций.

### 7.6. Методы, основанные на теории возмущений

Один из наиболее удобных и часто используемых методов учета электронной корреляции – подход, основанный на теории возмущений. В его основе лежит поиск поправок к ВФ, найденной на основе приближенного метода (например, метода Хартри-Фока), которые учитывают корреляцию электронов.

Теория в целом соответствует обычной теории возмущений, описанной выше (см. раздел «Теория возмущений» Главы 1). Гамильтониан системы представляется в виде суммы двух частей:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

где  $H_0$  – приближенный оператор, ВФ которого известны (или их легко найти),  $V$  – оператор возмущения. Энергия системы раскладывается в ряд по порядку малости возмущения (см. формулу (8)), члены которого являются поправками к энергии нулевого приближения:

$$E = E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

В качестве  $H_0$  выбирается гамильтониан метода Хартри-Фока (фокиан), который отличается от точного гамильтониана  $H$  тем, что в нем межэлектронное взаимодействие описывается комбинацией обменного и кулоновского операторов (используем УНФ формализм):

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}, \quad \hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_i(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)).$$

Возмущением  $V$  является влияние электронной корреляции, которое рассматривается как разность точного оператора межэлектронного отталкивания и его приближенное описание в методе Хартри-Фока:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \left( \frac{1}{r_{ij}} - (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \right).$$

Будем считать волновой функцией основного состояния в нулевом приближении теории возмущений  $\Psi_0^{(0)}$  (см. формулу (7)) самосогласованную однодетерминантную ВФ  $\Phi_0$ , получаемую методом ХФ. Возбужденными состояниями  $\Psi_i^{(0)}$  будем считать однодетерминантные функции, соответствующие возбуждению электрона с занятой МО  $i$  на виртуальную МО  $k$  (однократно возбужденные конфигурации  $\Phi_i^k$ ), пары электронов с МО  $i, j$  на виртуальные МО  $k, l$  (двукратно возбужденные конфигурации  $\Phi_{ij}^{kl}$ ), тройки электронов и т.д. Оказывается, что все однократно возбужденные конфигурации дают нулевой вклад в поправки к энергии первого и второго порядка. Если ограничиться только двукратными возбуждениями, то, в соответствии с формулами (9)–(11), поправки первого и второго порядка даются выражениями (в случае невырожденных состояний  $\Phi_0$ ):

$$E^{(1)} = \int_V \Phi_0 V \Phi_0 dq_1 dq_2, \quad E^{(2)} = \sum_{i,j}^{occ} \sum_{k,l}^{virt} \frac{\left( \int_V \Phi_0 V \Phi_{ij}^{kl} dq_1 dq_2 \right)^2}{E_0 - E_{ij}^{kl}}.$$

Здесь  $E_0$  – энергия невозмущенной конфигурации  $\Phi_0$ ,  $E_{ij}^{kl}$  – энергия конфигурации, в которой два электрона перешли с занятых МО  $i, j$  на виртуальные  $k, l$ . Эти энергии определяются уравнениями:

$$H_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0, \quad H_0 \Phi_{ij}^{kl} = E_{ij}^{kl} \Phi_{ij}^{kl}.$$

Отметим, что  $E_0$  и  $E_{ij}^{kl}$ , определяемые из этих уравнений, представляют собой суммы одноэлектронных энергий:

$$E_0 = \sum_{\mu}^{occ} \varepsilon_{\mu}, \quad E_{ij}^{kl} = \sum_{\mu}^{occ} \varepsilon_{\mu} - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l,$$

а  $E_0$  отличается от энергии молекулы в методе ХФ  $E_{HF}$ , причем последняя равна сумме двух поправок:

$$E_{HF} = E_0 + E^{(1)}.$$

Можно также показать (т.н. правила Слейтера), что

$$\int_V \Phi_0 V \Phi_{ij}^{kl} dq_1 dq_2 = (ik | jl) - (il | jk),$$

где двухэлектронный интеграл  $(ij/kl)$  определяется по формуле (28). Таким образом, первая ненулевая поправка к электронной энергии Хартри-Фока  $E_{HF}$  дается формулой:

$$E^{(2)} = - \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \sum_k^{unocc} \sum_l^{unocc} \frac{[(ik | jl) - (il | jk)]^2}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j}.$$

Здесь индексы  $i, j$  нумеруют МО, занятые в исходной электронной конфигурации,  $k, l$  – вакантные МО в этой конфигурации. В числителе стоят интегралы межэлектронного взаимодействия между МО  $i, j, k, l$ , а в знаменателе – их орбитальные энергии.

Теория, описанная выше называется *теорией возмущений Мёллера-Плессета* ( $MPn$ , где  $n$  – число, указывающее порядок поправки, учитываемой в расчете). 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. Часто в методах  $MPn$  для упрощения расчетов учитывают вклад в поправки  $E^{(n)}$  только валентных электронов, считая остовные электроны невозмущенными. Такой способ расчета называют «теорией  $MPn$  с замороженным остовом» (*frozen-core  $MPn$* ), обозначая его как, например,  $MP2(FC)$ , в отличие от полноэлектронного учета поправок ( $MP2(full)$ ). Результаты расчета  $MP2(FC)$  обычно мало отличаются от  $MP2(full)$ , вследствие чего последний используют только для прецизионных расчетов.

Отметим важную особенность методов, основанных на теории возмущений: получаемые в этом методе ВФ не являются вариационными. Это приводит к очень существенному недостатку: строго говоря, нельзя оценивать качество получаемой ВФ по тому, насколько низка энергия системы. Если в методе ХФ меньшая энергия всегда соответствует лучшему приближению, в методах  $MPn$  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 указанный 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, QCISD и CCSD, 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 ХФ. Точность воспроизведения колебательных частот обычно в пределах 5-10% от экспериментальных, и несколько уступает точности метода DFT в том же базисе. Для метода MP2 разработаны весьма эффективные программы оценки градиента энергии, геометрической оптимизации и расчета частот. Кроме того, этот метод распространен на системы с невырожденной открытой оболочкой (радикалы, однодетерминантные триплеты) на основе подходов, аналогичных методу НХФ или НХФ с проектирование (UMP $n$  и RMP $n$ ).

Аналогично методу ОХФ и другим односылочным методам (в т.ч. QCISD, CCSD), а также теории функционала плотности, проблемным вопросом для теорий MP $n$  являются системы с вырожденными открытыми оболочками, которые данным методом воспроизводятся неправильно. То же относится к возбужденным состояниям и молекулам в состояниях, близких к диссоциации (поскольку, как обсуждалось выше, разрыв связи представляет собой процесс, который не может быть описан однодетерминантной ВФ).

Еще один недостаток данного метода проявляется при расчетах молекул с малой шириной энергетической щели между ВЗМО и НВМО. Примерами таких молекул являются многие ароматические соединения, особенно молекулы с конденсированными кольцами, простейшим примером которых является нафталин. Поскольку поправка второго порядка к энергии рассчитывается как отношение комбинации молекулярных интегралов к разнице энергии занятой и свободной МО, при малой разнице энергии ВЗМО и НСМО поправка может приобретать нереалистично высокое значение. В этом случае обычно наблюдается искажение молекулярного скелета с выходом атомов из плоскости ароматической системы. Например, в случае нафталина высокоточная оптимизация приводит к отклонению бензольных колец от общей плоскости на 1-3 градуса (искаженная структура имеет на 0.1-1 кДж/моль меньшую энергию, чем плоская), что является артефактом расчета.

Еще один пример принципиальной ошибки при расчете MP2 – неполный учет дисперсионной энергии при слабых межмолекулярных взаимодействиях.

В случае Ван-дер-Ваальсовых комплексов типа  $(\text{CH}_4)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6 \dots \text{H}_2$ ,  $\text{Ar} \dots \text{I}_2$  и др. на больших межмолекулярных расстояниях основной вклад в энергию связи часто вносит дисперсионная энергия, которая по своей природе является вкладом от корреляционной энергии, соответствующей возбуждениям высоких порядков. Поскольку теория MP2 учитывает только вклады корреляционной энергии до второго порядка включительно, ее точность недостаточна для правильного описания таких систем. Справедливости ради следует отметить, что описание дисперсионной энергии методами ХФ и DFT еще хуже. Для расчетов подобных систем следует использовать методы CCSD, QCISD, или, как минимум, MP4. Теория MP2 в этих случаях может использоваться только как начальное приближение. Примером неправильного описания геометрии слабых комплексов на уровне MP2 является геометрия комплекса  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}_3$ , в случае которого расчет MP2 дает т.н. дипольно-связанную структуру (структуру, в которой основной вклад дает электростатическое взаимодействие мономеров, ориентированных друг относительно друга так, что их дипольные моменты почти антиколлинеарны). В отличие от него, расчет методом QCISD приводит к структуре, в которой мономеры ориентированы друг относительно друга совершенно иным образом за счет того, что наибольший вклад в связывание дают корреляционные поправки высших порядков.

Отмеченные недостатки не умаляют достоинств метода MP2, который на сегодняшний день остается одним из наиболее удобных и эффективных методов исследования молекул вблизи стационарных точек в невырожденных и невозбужденных электронных состояниях, точность которого для этих систем в большинстве случаев вполне сравнима с точностью экспериментальных данных.

### 7.7. Метод связанных кластеров

Предположим, что нам известно хартри-фоковское решение для изучаемой многоэлектронной системы, т.е. набор одноэлектронных функций  $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_N$ , часть которых заняты электронами (будем нумеровать их индексами  $i, j, k, \dots$ ), а другая часть вакантна (нумеруется индексами  $a, b, c, \dots$ ). Основное состояние системы описывается однодетерминантной функцией  $\Psi_0$ , построенное из занятых одноэлектронных функций. Эта функция обычно называется *референсным состоянием* или *референсным детерминантом*. Предположим, что существует оператор  $T_1$ , который из  $\Psi_0$  создает линейную

комбинацию всех однократно-возбужденных состояний путем замены одной из занятых функций  $\varphi_i$  на одну из функций  $\varphi_a$ :

$$T_1\Psi_0 = \sum_{i,a} t_i^a \Psi_i^a$$

Коэффициенты  $t_i^a$  являются числовыми множителями, называемыми *амплитудами*, их величины будут определены ниже. Аналогично, пусть оператор  $T_2$  создает набор двукратно-возбужденных конфигураций в которых электроны возбуждаются с занятых орбиталей  $i,j$  на виртуальные орбитали  $a,b$ :

$$T_2\Psi_0 = \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}.$$

Аналогично можно определить операторы, тройных, четверных и т.д. возбуждений  $T_3, T_4, \dots$ . Повторное действие операторов  $T_p$  определяется следующим образом:

$$T_2^2\Psi_0 = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \sum_{\substack{k>l \\ c>d}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Psi_{ijkl}^{abcd}.$$

Тогда т.н. *кластерный оператор T*:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_N$$

будет создавать набор всех возможных возбужденных конфигураций. Здесь действие оператора  $T_p$  обозначает получение всех  $p$ -кратно возбужденных детерминантов, действующих на референсный детерминант. Если бы мы смогли найти способ определения амплитуд, вычисление энергии корреляции свелось бы к подстановке в уравнение Шредингера функции  $\Psi = \hat{T}\Psi_0$ . Однако кластерный оператор неудобен тем, что не обладает мультипликативностью, т.е. действие его на систему из двух одинаковых невзаимодействующих подсистем не подчиняется общему для квантовой механики свойству: если  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  и  $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$ , то  $\Psi = \Psi_A \Psi_B$ , где  $\hat{H}_A \Psi_A = E_A \Psi_A$  и  $\hat{H}_B \Psi_B = E_B \Psi_B$ . Это условие можно выполнить, если из оператора  $T$  образовать выражение, называемого *экспонентой оператора (exponential ansatz)*:

$$1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots \equiv e^T$$

Если  $T$  является суммой  $T_p$ , то его экспонента будет произведением  $e^{T_p}$ . Такой оператор создает избыточное количество возбужденных конфигураций, однако из-за того, что на практике вычисление экспоненты всегда ограничено несколькими первыми слагаемыми, это свойство только помогает при расчетах, т.к. несколько первых слагаемых учитывают вклады высших возбуждений.

Подставим функцию  $\Psi = e^T \Psi_0$  в уравнение Шредингера и умножим его слева на  $e^{-T}$ :

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{H}e^T\Psi_0 &= Ee^T\Psi_0 \\ e^{-T}\hat{H}e^T\Psi_0 &= Ee^{-T}e^T\Psi_0\end{aligned}$$

Умножая последнее выражение слева на  $\Psi_0$  и все возбужденные конфигурации  $\Psi_{ij\dots}^{ab\dots}$  (каждая из которых ортогональна  $\Psi_0$ ) и интегрируя по всем координатам, получаем уравнения, из которых вариационным методом можно одновременно найти энергию коррелированной системы  $E$  и все амплитуды  $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ :

$$\begin{cases} \int \Psi_0^* (e^{-T} \hat{H} e^T) \Psi_0 dV = E \\ \int \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} (e^{-T} \hat{H} e^T) \Psi_0 dV = 0 \end{cases}$$

Эти уравнения называются *уравнениями метода связанного кластера (coupled cluster method, CC)*. Их явный вид очень громоздок и для его упрощения применяется сложная математическая техника. Однако после этого упрощения оказывается, что вычисление приводит к значительно более практичному результату: при вычислительных затратах, сравнимых с методом CISD, результаты значительно превосходят CISD по точности. Этот факт является следствием того, что, как сказано выше, экспоненциальный оператор создает избыточное количество возбужденных конфигураций, которое даже при включении только одно- или двухкратных возбуждений частично учитывает влияние возбуждений высших порядков.

На практике метод связанных кластеров обычно используют в варианте CCSD (*Coupled Cluster method with Single and Double excitations*), когда оператор  $T$  представляет собой сумму операторов одно- и двухкратных

возбуждений:  $T = T_1 + T_2$ , а экспонента аппроксимируется как  $e^T \approx 1 + T + \frac{T^2}{2}$ .

Значительное улучшение точности при сравнительно невысоких дополнительных вычислительных затратах достигается, если влияния возбуждений третьего порядка рассчитывать не по строгой схеме СС, а по теории возмущений. Такую комбинацию принято обозначать как метод CCSD(T). На сегодняшний день этот метод является одним из наиболее часто используемых среди квантовохимических методов, используемых для прецизионных расчетов.

Метод связанных кластеров, особенно в варианте CCSD(T) и выше, оценивает корреляционную энергию очень точно и сегодня рассматривается как один из наиболее точных подходов квантовой химии. Согласие расчета структурных параметров и энергий реакций с экспериментальными данными во многих случаях не превышает неопределенность самих экспериментальных методов. Большинство специализированных подходов для вычисления высокоточных структурных и термодинамических параметров молекул используют различные варианты CCSD(T). При этом достигается согласие с экспериментом порядка 0.1–1.0 кДж/моль при расчетах энергий и энтальпий порядка  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Å при расчетах структурных параметров небольших молекул.

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 (cc-pVxZ) 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 рабочих станциях возможны пока только для молекул небольшого размера (до 10 атомов), для расчетов больших молекул требуется использование высокопроизводительных суперкомпьютерных систем. Отметим также, что расчет требует не только длительного времени, но и большого объема оперативной памяти и дискового пространства.

Кроме того, следует всегда помнить, что метод связанных кластеров является примером односсылочного метода, в котором возбужденные

конфигурации строятся исходя из единственного детерминанта  $\Psi_0$ . Поэтому, хотя динамическая корреляция учитывается на этом уровне весьма точно, результаты расчета для системы с вырожденными открытыми оболочками могут быть значительно менее точными. 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.

Методу связанных кластеров идейно очень близки т.н. метод *квадратичного KB* (*quadratic configuration interaction method, QCI*), в его вариантах с двухкратными и неявными трехкратными возбуждениями QCISD, QCISD(T), а также метод *бракнеровских пар* (BDS). Хотя эти методы создавались независимо, их волновые функции могут быть представлены в виде, сходном с методом связанных кластеров. Последний, однако, является более последовательным и более эффективным на практике.

## 7.8. Теория функционала плотности

Учет корреляционной энергии молекулы в вычислительном отношении является весьма трудной задачей. Относительно простой подход представляет собой т.н. *теория функционала плотности (ТФП)*, англ.: *density functional theory (DFT)*, которая позволяет значительно улучшить точность расчета энергии сложных систем, требуя при этом значительно меньше времени и ресурсов, чем методы *ab initio* (MPn, CCSD, QCISD, CI и т.д.).

Основное отличие ТФП от методов *ab initio* состоит в том, что система описывается не волновой функцией, а электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ , определяемой как:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int |\Phi_e(q_1, q_2, \dots, q_N)|^2 d\sigma_1 dq_2 dq_3 \dots dq_N \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}} \quad (53)$$

Здесь  $\Phi_e$  - многоэлектронная ВФ системы;  $q_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$  – совокупность спиновых и пространственных координат электронов;  $N$  - число электронов. В соответствии с этим определением  $\rho(\mathbf{r})$  есть функция только трех пространственных координат  $\mathbf{r}$  точки, в которой  $\rho(\mathbf{r})$  дает вероятность обнаружения какого-либо (любого) электрона молекулы. Ее можно

рассматривать как плотность «электронного газа», образующего «электронное облако» молекулы.

В основе ТФП лежат две теоремы, доказанные Хоэнбергом и Коном в 1964 г. и обобщенные затем несколькими авторами. Первая теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что любое свойство основного состояния данной системы описывается только электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$  (и, таким образом, не требует знания волновой функции). Отметим, что эта теорема доказана только для основного состояния молекулы и, строго говоря, ТФП не является точной теорией для возбужденных состояний.

Вторая теорема устанавливает вариационный принцип в ТФП: если  $E_0$  - точная энергия основного состояния, то для любой другой электронной плотности  $\rho$ , которая может быть и приближением к истинной электронной плотности основного состояния, выполняется соотношение  $E[\rho] \geq E_0$ . Это утверждение, как и в методах, основанных на волновой функции, дает метод нахождения  $E_0$  и соответствующей плотности.

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Здесь  $T[\rho]$  - кинетическая энергия,  $V_{en}[\rho]$  - потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий,  $V_{ee}[\rho]$  - энергия межэлектронных взаимодействий, которую можно записать в виде:

$$V_{ee}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{xc}[\rho].$$

Здесь  $V_{Coul}[\rho]$  - энергия кулоновского взаимодействия электронов, а  $V_{xc}[\rho]$  - т.н. *обменно-корреляционная энергия*, т.е. та часть потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой, которая учитывает обменный член в методе ХФ и корреляционную энергию.

Функционалы  $T[\rho]$ ,  $V_{en}[\rho]$  и  $V_{Coul}[\rho]$  могут быть найдены точно, аналогично методу Хартри-Фока. Наиболее простой способ этого представляет собой т.н. *метод Кона-Шэма*. В этом методе  $\rho$  представляется как сумма вкладов отдельных электронов, описываемых некими вспомогательными самосогласованными орбиталями или *орбиталями Кона-Шэма (Kohn-Sham (KS) orbitals)*:

$$\rho[\mathbf{r}] = \sum_{i=1}^{N_{orb}} |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 .$$

Подчеркнем, что хотя орбитали Кона-Шэма  $\psi_i$  аналогичны орбиталам Хартри-Фока, они не тождественны им, поскольку оператор энергии для их нахождения включает другие компоненты энергии, в т.ч. корреляционную энергию. Компоненты энергии есть:

$$T[\rho] = 2 \sum_{i=1}^N \int_V \psi_i \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\mathbf{r} \quad (54)$$

$$V_{en}[\rho] = \sum_{i=1}^N \int_V \psi_i \left( -\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \psi_i d\mathbf{r} \quad (55)$$

$$V_{Coul}[\rho] = \sum_i^{N_{orb}} \sum_{j>i}^{N_{orb}} \int_{V_1} \int_{V_2} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \frac{Z_A}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (56)$$

Для обменно-корреляционного потенциала  $V_{xc}[\rho]$  однако, точное выражение не известно и требуется введение дополнительных приближений. Наиболее простое из них - т.н. *приближение локальной плотности (local density approximation, LDA)*. Его основная идея состоит в том, что  $V_{xc}[\rho]$  есть энергия, зависящая от локальных свойств однородного электронного газа. Под локальностью какого-то свойства в данной точке понимается его зависимость от  $\rho$  только в данной точке. Например, кулоновская энергия локальна, т.к. ее величина зависит только от координат электронов в данной точке, а обменная энергия в методе Хартри-Фока - нелокальна, т.к. зависит от состояния электронов в других точках пространства. В приближении локальной плотности

$$V_{xc}[\rho] = \int_V \rho(\mathbf{r}) E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (57)$$

В этой формуле  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа. Она вычислена в достаточно хорошем приближении благодаря работам в области атомной физики. В большинстве случаев используются ее численные приближения в виде таблиц или приближенные формулы. С учетом этого, обменно-корреляционный член может быть

рассчитан для любой пробной или точной плотности  $\rho$ , что делает возможным проведение процедуры минимизации (самосогласования) энергии и нахождения орбиталей Кона-Шэма.

Точность метода Кона-Шэма может быть улучшена путем введения поправки в функционал (57), которая бы зависела не только от плотности в данной точке, но и от градиента этой плотности. Таким образом, хотя функционал и остается локальным, он начинает учитывать и изменение плотности в пространстве. Такой подход называется *обобщенным градиентным приближением* (*generalized gradient approximation, GGA*):

$$V_{xc}[\rho] = \int_V \rho(\mathbf{r}) E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (58)$$

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.

Сама обменно-корреляционная энергия, как уже было сказано, точно не известна и существуют большое число моделей для ее описания. Различные варианты формулы (57) и (58) приводят, таким образом, к различным вариантам ТФП. Говорят, что ТФП используется с различными функционалами. Наиболее известные и широко используемые среди них функционалы Бекке-Пердью (BP), Пердью-Ванга (PW91), Бекке-Ли-Янга-Парра (BLYP) и Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа (PBE).

Часто вид обменно-корреляционный функционал разбивается на обменную и корреляционную компоненты, причем для каждой компоненты используется свой приближенный функционал. В большинстве случаев их можно комбинировать независимо друг от друга, выбирая один из обменных функционалов и добавляя корреляционный функционал. Физически это означает, что исследователь использует различные приближенные модели для описания обменной и корреляционной энергии.

Отметим, что во многих вариантах ТФП нелокальная обменная энергия описывается локальным обменным функционалом. Такое упрощение не может не привести к погрешностям. Для того, чтобы бороться с ними, было предложено включать в  $V_{xc}$  точный Хартри-Фоковский обменный оператор,

рассматривая его как одну из моделей для описания обменной энергии. Оказалось, что такой способ дает значительный выигрыш в точности, особенно, если комбинировать его с некоторыми другими обменными функционалами. В результате появилось семейство т.н. параметрических функционалов, среди которых наиболее известен 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-Вилка-Нусара (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. Несмотря на это, оказывается, что его точность в большинстве случаев значительно выше, чем в случае «методологически чистых» функционалов. По-видимому, это является следствием того, что обменная энергия по своей природе нелокальна и любые попытки свести ее к локальным функционалам приводят к погрешностям, включение же Хартри-Фоковского обмена позволяет учесть эту нелокальность. Платой за лучшую точность является увеличение времени расчета (который требует расчета обменных интегралов), в результате чего по времени расчета функционал B3LYP уступает большинству других функционалов.

В настоящее время появилось большое число новых функционалов, точность которых на различных классах соединений превосходит точность B3LYP. Следует упомянуть функционал OLYP (комбинация обменного функционала OPTX и корреляционного LYP), функционал Хампрехта-Козна-Тозера-Хэнди (HCTH), уже упоминавшийся функционал PBE, а также функционалы M05 и M06, специально разработанные для описания водородно-связанных систем.

Как только обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}$  задан, расчет методом ТФП сводится к решению т.н. *уравнений Кона-Шэма*:

$$\hat{E}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i,$$

где оператор Кона-Шэма  $\hat{E}_{KS}$  определяется в соответствии с вариационным принципом в виде (в атомной системе единиц):

$$\hat{E}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} + \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

Процедура решения уравнений Кона-Шэма полностью аналогична процедуре самосогласования метода Хартри-Фока. Разлагая  $\psi_i$  по орбиталам атомного базиса, можно записать уравнения для коэффициентов МО  $C_{ij}$ , т.е. уравнения, аналогичные уравнениям Рутана.

Тот факт, что в ТФП не требуется расчет обменных интегралов и не нужны специальные методы для уточнения корреляционной энергии приводит к тому, что по вычислительной эффективности ТФП становится одним из наиболее предпочтительных методов. Использование ТФП позволяет рассчитывать большие молекулярные системы (включающих десятки и сотни, а иногда и тысячи атомов) с затратами, сравнимыми с методом Хартри-Фока, а по точности значительно превосходящей его. Точность ТФП в варианте B3LYP при расчетах структуры молекул, энергии реакций, колебательных частот, электронных моментов сравнима с точностью метода MP2. При этом время, требуемое для расчета, почти на порядок меньше. В ряде случаев (например, при расчете колебательных частот), точность функционала B3LYP превосходит большинство известных неэмпирических методов.

Типичная погрешность ТФП при расчетах энергетических характеристик ковалентно-связанных молекул среднего размера с легкими и средне-тяжелыми атомами – около 5 ккал/моль, при оценке длин связей – порядка 0.005 – 0.01 Å. Эти величины, однако могут сильно варьироваться в зависимости от используемого базисного набора (см. ниже), типа атомов и структуры молекулы.

Один из недостатков ТФП - это то, что метод ориентирован только на расчет свойств систем с невырожденными оболочками и основного состояния молекул. Однако, существуют расширения этого метода на системы с вырождением (т.н. метод ROKS, *restricted open-shell Kohn-Sham*), который является аналогом метода ROHF. Для расчета возбужденных состояний создан специальный вариант ТФП, т.н. времязависимая теория возмущений (*TD-DFT, time-dependent DFT*), который в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных методов оценки энергий возбуждения.

Серьезный недостаток ТФП состоит в том, что эта теория учитывает энергию корреляции только для небольшого диапазона возбуждений. Этого достаточно для описания свойств свободных молекул. Однако при попытке описания слабозаимодействующих комплексов, для которых основной вклад в энергию связи дают дисперсионное взаимодействие, ТФП дает большую ошибку. Вследствие этого, ТФП значительно недооценивает дисперсионные

взаимодействия на больших расстояниях и не может применяться для описания слабосвязанных ван-дер-ваальсовых систем. Для описания таких комплексов следует использовать теории  $MP_n$  или CCSD. Интересно, что свойства комплексов с водородной связью воспроизводятся ТФП очень хорошо. Причина этого, состоит в том, что водородная связь - это прежде всего не корреляционный, а электростатический эффект. Большая часть энергии связывания в водородно-связанных комплексах составляет энергия электростатических мультипольных взаимодействий. Поскольку ТФП хорошо описывает распределение электронной плотности в основном состоянии, она правильно передает энергетические, структурные и ИК-спектроскопические характеристики водородно-связанных систем.

ТФП, как правило, занижает энергии переходных состояний слабополярных молекул, в т.ч. органических. Это занижение составляет обычно около 5 ккал/моль. Следует однако помнить, что переходные состояния часто включают состояния, которые не описываются ковалентно-связанной ВФ, и применение к ним ТФП означает попытку описания возбужденных или вырожденных состояний. Ошибки, возникающие при этом, обычно имеют положительную величину и могут значительно превышать понижение энергии ПС за счет применения ТФП. В этих случаях ТФП дает нереалистично высокие барьеры реакций (как это имеет место и для односсылочных квантовохимических методов).

В целом, ТФП имеет превосходное соотношение точности и вычислительных затрат, что делает этот метод исключительно полезным средством квантовохимического исследования.

## 7.9. Полуэмпирические методы

Уравнения, на которых основаны неэмпирические методы, обычно выводятся путем дедукции из более общей строгой теории. Альтернативный подход предлагают полуэмпирические методы, в которых часть элементов гамильтониана заменяется на подгоночные параметры, подбираемые путем сравнения расчета некоторых реперных соединений и экспериментальных данных. В этом случае решение уравнения Шредингера может быть значительно упрощено, так, что это приводит к исключительно высокой вычислительной эффективности. Однако этот выигрыш достигается за счет меньшей строгости и, таким образом, возможной недостоверности результатов.

Большинство полуэмпирических методов основываются на уравнениях Рутана. В этих уравнениях наибольшую сложность представляет расчет двухэлектронных молекулярных интегралов вида

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \varphi_\mu(\mathbf{r}_1) \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_2) \varphi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (59)$$

Эти интегралы возникают на этапе задания фокиана и должны пересчитываться на каждом шаге оптимизации геометрии (иногда и на каждом шаге процедуры самосогласования). Для базиса с  $K$  функциями возникают  $K^4/8$  различных интегралов, которые далее должны быть преобразованы к системе молекулярных координат (т.н. «четырёхиндексное преобразование», занимающее длительное время). Для систем большого размера (биомолекулы, многомолекулярные кластеры, фрагменты поверхности твердого тела) затраты на расчет интегралов становятся времяопределяющими. Один из путей решения этой проблемы - сократить число учитываемых в расчете интегралов на основе т.н. приближения нулевого дифференциального перекрытия (НДП, *zero differential overlap, ZDO*):

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) \varphi_\nu(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{для всех } \mu \neq \nu \quad (60)$$

Это более строгое предположение, чем обычное условие ортогональности  $S_{\mu\nu} = 0$  для всех  $\mu \neq \nu$  и ведет к тому, что зануляются все двухэлектронные интегралы, за исключением  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ . Число интегралов зависит от  $K$  как  $K^2/2$ , т.е. гораздо слабее, чем в методе Хартри-Фока. Однако такое приближение имеет серьезные недостатки: (1) результаты становятся зависящими от поворота молекулы в пространстве (т.н. вращательная неинвариантность решения) и (2) пренебрежение перекрытием между химически связанными атомами может привести к сильной недооценке ковалентного связывания.

Для решения первой проблемы - неинвариантности - предложено т.н. приближение ППДП, полное пренебрежение дифференциальным перекрытием (*complete neglect of differential overlap, CNDO*), в котором интегралы  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$  считаются независящими от типа орбиталей  $\varphi_\mu$  и  $\varphi_\lambda$ , т.е. интегралы между орбиталями  $s$ -,  $p$ -, и  $d$ -типа считаются одинаковыми (при условии равенства показателей их орбитальных экспонент). Наиболее известную реализацию такого приближения представляет метод CNDO/2. В этом методе используются и другие приближения, например, в расчет включаются только валентные орбитали атома. Электроны внутренних

(основных) орбиталей рассматриваются вместе с ядром как эффективный заряд, в котором движутся электроны валентных оболочек. Все интегралы между орбиталями одного атома оцениваются как постоянные параметры, величина которых находится из потенциалов ионизации атомов. В CNDO/2 и в большинстве других полуэмпирических методов, в отличие от неэмпирических методов и DFT, используется не гауссов, а слейтеровский базис атомных орбиталей, в котором радиальная часть атомной орбитали экспоненциально зависит от  $r$ :

$$\varphi_{\lambda} = a_{\lambda} r^n \exp(-\zeta r).$$

В этой формуле  $a_{\lambda}$  – нормировочный коэффициент,  $r$  – расстояние от ядра. Величина  $\zeta$  (т.н. орбитальная экспонента) является подгоночным параметром, который, наряду с другими параметрами подбирается так, чтобы добиться наилучшего согласия результатов расчета с экспериментальными данными. Кроме того, интегралы ( $\mu|\lambda\lambda$ ) между орбиталями одного атома (они не зависят от структуры молекулы) также считаются постоянными параметрами и выбираются на основе воспроизведения потенциалов ионизации данного атома.

Исторически CNDO/2 был первым полуэмпирическим методом, который позволял квантовохимическое исследование в его современном виде, в том числе оптимизацию молекулярной геометрии, расчет колебательных частот, расчет систем с открытыми оболочками, оценку потенциалов ионизации молекул, их дипольных моментов и т.д. Однако приближения, лежащие в его основе были слишком грубыми и предсказательная сила метода была невелика. Кроме того, он не был предназначен для оценки энергетики реакций и термодинамических свойств, поэтому к настоящему времени данный метод CNDO/2 практически вышел из употребления.

Несколько более последовательной схемой является приближение *частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием*, ЧПДП (*intermediate neglect of differential overlap, INDO*). В этом подходе, в отличие от CNDO, учитываются те двухэлектронные интегралы, которые включают вклады орбиталей с различным спином. В результате пренебрежение дифференциальным перекрыванием применяется только к одноатомным интегралам, которые параметризуются на основе потенциалов ионизации атомных спектров. Точность метода INDO при расчетах геометрических и электронных параметрах молекул несколько лучше, чем CNDO/2, однако он обладает теми же недостатками - отсутствием термодинамической параметризации и низкой точности при расчете энергетических характеристик. Частично эти недостатки были решены в модификации метода INDO - методе

MINDO/3 (*modified INDO, version 3*), однако сегодня и его возможности не удовлетворяют современным требованиям. Расчеты этими методами имеет смысл проводить только тогда, когда в других, более современных методах отсутствует необходимая параметризация, или в качестве сравнения с результатами других методов. Одним из современных вариантов является схема ZINDO, преимущество которой состоит в том, что она тщательно параметризована для воспроизведения данных электронной спектроскопии (вариант ZINDO/S), и, что наиболее ценно, позволяет рассчитывать соединения переходных элементов.

Наиболее последовательной полуэмпирической схемой на сегодняшний день является приближение *пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием* (*neglect of diatomic differential overlap, NDDO*). В этом приближении условие (60) накладывается только на те орбитали  $\mu$  и  $\nu$ , которые принадлежат различным атомам. Это приводит к тому, что обращаются в ноль только трех- и четырехцентровые интегралы  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ , т.е. интегралы, орбитали  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$  или  $\sigma$  в которых принадлежат одновременно трем или четырем атомам. Все двухцентровые интегралы  $(\mu_A\nu_A|\lambda_B\sigma_B)$  между атомами А и В, а также все одноцентровые интегралы  $(\mu_A\nu_A|\lambda_A\sigma_A)$  учитываются явно. При этом в большинстве расчетных схем, основанных на этом приближении, одноцентровые интегралы по-прежнему оцениваются из спектроскопических данных, а для расчета двухцентровых интегралов используются приближенные методы, основанные на мультипольном разложении межэлектронного потенциала. В результате время расчета по сравнению с неэмпирическими методами резко сокращается, а точность остается вполне сопоставимой с ними.

Наиболее известны три метода, основанных на приближении NDDO: MNDO, AM1, PM3 (и современные варианты последнего PM6 и PM7). Эти методы идеологически однотипны: они используют приближение NDDO, одноэлектронные интегралы параметризованы по атомным спектрам (т.н. параметры Олери), для расчета двухэлектронных интегралов используется метод, основанный на мультипольном разложении двухэлектронных интегралов. В качестве подгоночных параметров рассматриваются орбитальные экспоненты, коэффициенты электронно-ядерных интегралах (т.н. резонансные интегралы), и коэффициенты атом-атомного отталкивания. В методе MNDO это отталкивание рассматривается как сумма кулоновского отталкивания положительных зарядов атомных остовов плюс экспоненциальный член, моделирующий обменное отталкивание остовов. В схемах AM1 и PM3 для правильного описания водородно-связанных систем к энергии остовного

отталкивания дополнительно добавлены несколько членов, зависящих от расстояния между атомами как от гауссовой функции ( $\sim \exp(-Ar^2)$ ). Таким образом, отталкивание остовов в этих схемах является одним из наиболее тщательно откалиброванных взаимодействий и требует достаточно большого числа дополнительных параметров. Это приводит к значительному повышению точности, но одновременно вызывает критику со стороны тех, кто считает, что такой способ параметризации делает квантовохимический метод подобным методам молекулярной механики, т.е. схемам, в которых межатомные взаимодействия параметризованы эмпирическими формулами без внимания к тому, какой физический смысл заложен в используемых параметрах.

Параметры методов MNDO, AM1 и, особенно, PM3 тщательно подобраны по экспериментальным данным, включающим длины связи, валентные и двугранные углы, энтальпии образования, дипольные моменты и потенциалы ионизации молекул. Причем в случае PM3 использовался набор из более чем 400 реперных соединений. Все это приводит к тому, что точность этих расчетных схем значительно выше, чем их предшественников, практически для всех рассматриваемых величин. Важным достоинством методов является то, что они позволяют получить энтальпию образования вещества в идеально-газовом состоянии, что достигается включением в набор параметров экспериментальных энергий атомизации.

Характерная величина погрешности при расчете энтальпий образования составляет 4-5 ккал/моль, что хуже, чем результаты современных высокоточных методов *ab initio*, но вполне достаточно для полуколичественных оценок, особенно в случае молекул среднего и большого размера, неэмпирические расчеты которых невозможны. Геометрия молекул также хорошо воспроизводится, особенно в случае органических соединений, которые были включены в набор реперных соединений при параметризации. Так, длины связи углеводородов воспроизводятся с точностью до нескольких тысячных ангстрема, валентные углы - 1-2 градуса. Типичная ошибка при расчете потенциалов ионизации - несколько десятых электрон-вольта, что составляет обычно не более 10% от экспериментальной величины. Следует отметить, что хотя метод MNDO плохо описывает межмолекулярные невалентные взаимодействия, методы AM1 и PM3 специально параметризованы для описания систем с водородными связями и донорно-акцепторных комплексов (эти системы были включены в реперные наборы при оптимизации параметров).

Наиболее важное преимущество полуэмпирических методов - их высокая вычислительная эффективность, причем время расчета часто в десятки и сотни раз меньше, чем в случае неэмпирических методов и даже ТФП. Это позволяет проводить расчеты очень больших молекул, таких как белки, нуклеиновые кислоты, фрагменты поверхности твердого тела, капли жидкости. В ряде случаев эти методы используются в современных вариантах «составных методов» типа (ONIOM, см. далее), в которых внешняя мультимолекулярная часть сложной системы описывается грубым методом, в то время как внутренняя (наиболее важная и небольшая по размеру) рассчитывается более точным неэмпирическим методом.

К сожалению, принципиальным недостатком данного типа методов является их низкая предсказательная сила в случае неклассических соединений, что связано с подбором их параметров по ограниченному набору соединений. Как следствие, эти методы дают хорошие результаты при расчете тех классов соединений, которые были включены в реперный набор. Однако попытка рассчитать соединения иного, неклассического строения, может привести к абсурдным результатам. Например, при параметризации метода PM3 в реперный набор были включены простые алюминийорганические соединения и донорно-акцепторные комплексы. В результате, расчет структуры и энтальпии образования  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  дает хорошие результаты. Однако расчет димера  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , который, как известно, образует неклассическую структуру с формально пентавалентным углеродом приводит к принципиально неправильному результату: димер оказывается связанным двумя донорно-акцепторными связями  $\text{C}-\text{H}\dots\text{Al}$  вместо связей  $\text{Al}\dots\text{C}\dots\text{Al}$ , как это имеет место в действительности. Различия в структуре, энергетике и электронных характеристиках двух структур настолько велики, что результаты PM3 являются качественно неверными. Аналогичная ситуация имеет место и для других полуэмпирических методов при попытке расчета неклассических структур. Следует всегда помнить о том, что попытки расчета полуэмпирическими методами соединений тех классов, которые не были учтены при подборе параметров, надо проводить с большой осторожностью, возможно, делая прикидочные расчеты на простых представителях данных классов с тем, чтобы сравнить результаты с экспериментальными данными. В противном случае, результаты могут качественно отличаться от экспериментальных данных.

Еще один недостаток полуэмпирических методов - отсутствие атомных параметров для многих элементов таблицы Менделеева. Поскольку для

подбора параметров требуются надежные экспериментальные данные по структуре, термодинамике и электронным характеристикам газофазных молекул, эта процедура для многих элементов невозможна. Более того, для разных элементов точность экспериментальных результатов различна и, как следствие, точность полуэмпирических методов при расчетах данных систем может быть значительно хуже точности, характерной для хорошо изученных классов соединений, например, углеводородов.

Следует также помнить, что исходные варианты методов MNDO, AM1, PM3 использовали схему расчета двухэлектронных интегралов, которая с большим трудом распространяется на орбитали  $d$ - и  $f$ - типа. Современные варианты этих методов (например, PM6, PM7), в которые включены и переходные элементы, используют иные схемы расчета. Таким образом, точность результатов для элементоорганических производных данных элементов может значительно отличаться от величин характерных погрешностей, описанных выше.

Как и в случае ТФП, недостатком полуэмпирических методов является невозможность систематического улучшения результатов расчета, а также ограниченные возможности расчетов систем с электронным вырождением, поскольку методы являются по определению односсылочными.

Подытоживая сказанное, отметим, что с развитием вычислительной техники полуэмпирические методы в их вышеописанных вариантах постепенно вытесняются методами *ab initio* и ТФП, прежде всего, вследствие низкой предсказательной силы полуэмпирических методов при расчетах молекул неклассического строения. Сегодня их область применения ограничена большими системами - биомолекулами, кластерами и супрамолекулярными системами, причем в тех случаях, когда требуется получение только качественных или полуколичественных результатов. Кроме того, иногда их удобно применять для выбора стартовой точки при оптимизации неэмпирическими методами. Однако и в этом случае следует помнить, что часто такая процедура приводит к худшим результатам (к более длительной оптимизации или получению принципиально неверных структур), чем даже при выборе начальной структуры «на глаз». Последнее особенно относится к поиску переходных состояний, в котором использование результатов полуэмпирических методов в качестве стартовой точки, как правило, приводит к неправильным результатам.

В ряде случаев, однако, результаты полуэмпирических схем и сегодня оказываются предпочтительнее, чем результаты неэмпирических методов. Например, это имеет место при расчетах магнитнорезонансных параметров молекул, а также расчетах электронно-возбужденных состояний методом ZINDO/S, особенно в случае молекул с атомами переходных элементов.

### 7.10. Базисные наборы для квантовохимических расчетов

Рассматривая выше приближение МО ЛКАО, мы обычно предполагали, что базисными функциями, которые используются для разложения молекулярных орбиталей являются водородоподобные орбитали, центрированные на ядрах атомов. Оказывается однако, что такой способ выбора базиса далеко не оптимален.

Во-первых, требуется очень большое число таких функций, чтобы добиться хорошего согласия с экспериментальными данными.

Во-вторых, вычисление молекулярных интегралов с этими функциями является весьма сложной процедурой.

Поэтому начиная с 50-х гг. 20 века исследователи пытаются разрабатывать специальные наборы функций, которые бы (1) при минимальном числе функций давали бы наилучшее согласие с экспериментальными результатами, (2) обеспечивали бы возможность быстрого расчета молекулярных интегралов.

Наиболее успешной идеей, приводящей к этому результату оказалась идея Дж.Бойса, который предложил использовать в качестве базисных гауссовы функции, обладающие сферической симметрией за счет декартовых множителей (аналогично декартовым действительным орбиталам, которые обсуждались выше). Общий вид этих функций

$$g_{nlm}^A(x, y, z) = N_{nlm} x^n y^l z^m \exp(-\zeta r^2),$$

где  $r = \sqrt{(x - X_A)^2 + (y - Y_A)^2 + (z - Z_A)^2}$  - расстояние до ядра атома А;  $n, l, m$  - числа, определяющие угловую зависимость базисной функции (0,0,0 - s-функция, 1,0,0 -  $p_x$ , 1,1,0 -  $d_{xy}$  и т.д.); коэффициент  $\zeta$  («дзета») - определяет характерный размер орбитали в радиальном направлении, ее «размазанность» в радиальном направлении;  $N_{nlm}$  - нормировочный коэффициент.

Такие функции называют *декартовыми базисными функциями гауссова типа* или просто *декартовыми гауссовыми функциями (ГФ)* (иногда - гауссовыми примитивами).

Легко видеть, что сами по себе эти функции не являются решениями УШ для атома водорода, поскольку не обладают правильной узловой структурой (наличие узлов в радиальном направлении). Более того, угловая зависимость этих функций такова, что  $p, d, f, \dots$ -оболочки описывают несколько функций, число которых не совпадает с числом соответствующих сферических функций  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , которые являются точным решением УШ для частицы, вращающейся вокруг центра. Последний факт можно исправить, рассматривая гауссовы функции вида

$$g_{nlm}^A(x, y, z) = N_{nlm} r^n \exp(-\zeta r^2) Y_l^m(\theta, \varphi),$$

или их действительные аналоги. Такие функции называют *чистые сферические гауссовы функции (примитивы)*. Однако и в этом случае радиальная зависимость не соответствует водородоподобным орбиталям.

Несмотря на указанные недостатки, гауссовы функции обладают одним очень важным достоинством: квадратичная зависимость экспоненты от расстояния очень сильно упрощает расчет молекулярных интегралов ( $ij|kl$ ). За счет этого расчет даже во много раз большего базисного набора, выполняется значительно быстрее, чем для водородоподобных орбиталей. Оказывается, что разложение МО по неточному, но большому базису гораздо выгоднее с практической точки зрения, чем использование водородоподобного базиса.

Использование большого числа базисных функций оказывается неудобно с точки зрения процедуры ССП. Чем больше коэффициентов разложения в МО, тем хуже сходится процедура, и тем труднее выбрать начальное приближение. Поэтому ГФ объединяют в группы так, чтобы наилучшим образом комбинировать гибкость функции и минимальное количество коэффициентов:

$$\chi_{nlm}^A = \sum_{i=1}^{N_{gf}} c_i g_{nlm}^A(\zeta_i).$$

Такую функцию называют *контрактированной ГФ*, а саму процедуру – *контракцией базиса*. Коэффициенты  $c_i$  подбираются так, чтобы наилучшим образом описать свойства атома А, например, его энергию, потенциалы

ионизации и т.д. Коэффициенты  $c_i$  не варьируются в процессе решения уравнения ХФР (они заданы заранее как параметры базисного набора).

Отдельные МО (например, водородоподобные орбитали) в этом случае раскладываются уже по контрактированным базисным функциям

$$\varphi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j.$$

Коэффициенты  $C_{ij}$  в этом случае являются обычными коэффициентами разложения МО по базисным функциям, варьируемым в процессе ССП.

Важно отметить, что коэффициенты  $nlm$  в базисных функциях могут повторяться и, таким образом, вместо одной  $1s$ -АО в атоме могут, например, появляться две или более БФ с разным радиальным распределением, описывающим одну и ту же водородоподобную АО. Это приводит к важному следствию: АО становится как бы состоящей из двух или нескольких частей (например, внутренней и внешней), которые варьируются отдельно. В отличие от водородоподобных БФ, такой базис приобретает значительно большую гибкость. Базисы подобного типа называют *двухэкспоненциальными* (АО разбиты на две радиальные части) или *трехэкспоненциальными* (три радиальные части) (англ. обозначения: *DZ (double-zeta) basis sets* или *TZ (triple-zeta) basis sets*).

Еще большую гибкость базису можно придать, если атомам, обладающим только  $s$ -оболочками, добавить БФ  $p$ -типа, атомам с  $sp$ -электронами –  $d$ -типа и т.д. Такое добавление дополнительных функций с более высоким значением углового момента позволяет сделать оболочку поляризуемой, т.е. дать ей возможность приобретать симметрию, которой она не обладает в водородоподобном атоме. Например,  $s$ -оболочки с добавленной  $p$ -функцией могут вытягиваться в направлении связи. Такая гибкость чрезвычайно важна для описания молекул, в которых сферическая симметрия атомов не сохраняется, а электронные оболочки атомов деформируются под действием других атомов. БФ с более высокими угловыми моментами, добавленные к атому называются *поляризационными функциями (ПФ)*. Их использование очень сильно повышает точность расчета. Во многих случаях (гипервалентные соединения, координационные связи и т.д.) базис без ПФ вообще не может обеспечить согласие с экспериментом. Например, пирамидальная молекула аммиака в базисах без поляризационных функций имеет плоскую структуру.

Еще один способ улучшить базис – добавить т.н. *диффузные функции* – базисные функции с очень малым значением коэффициента  $\zeta$ , что приводит к возникновению функции очень большого радиуса. Такие функции позволяют правильно описать поведение электронов вдали от ядра. Для большинства обычных соединений это не имеет значения, но при описании межмолекулярного взаимодействия, анионов и ридберговских состояний атомов наличие диффузных функций очень важно. В частности, только при наличии в базисе диффузных функций обеспечивается правильное воспроизведение энергии связи в слабосвязанных молекулярных комплексах.

В настоящее время разработано большое количество базисных наборов для разных задач, обеспечивающих различные точность и время расчета. Наиболее известные среди них:

*STO-3G* - т.н. минимальный базис, в котором есть только оболочки, соответствующие водородоподобным состояниям электронов, причем каждая из водородоподобных АО контрактирована из трех ГФ. Точность, обеспечиваемая таким базисным набором, весьма низка и его применение сильно ограничено, в основном, тестовыми расчетами и учебными задачами.

*6-31G* - двухэкспоненциальный базисный набор, в котором основные, т.е. внутренние невалентные АО, описывается одной БФ из 6 контрактированных ГФ, а каждая валентная АО – двумя БФ (отсюда название базиса – двухэкспоненциальный) из 3 ГФ (внутренняя часть) и 1 ГФ (внешняя часть).

*6-311G* - трехэкспоненциальный базисный набор, в котором основные АО описывается одной БФ из 6 контрактированных ГФ, а каждая валентная АО – тремя БФ (отсюда название базиса – двухэкспоненциальный) из 3 ГФ (внутренняя часть), 1 ГФ (средняя часть) и 1 ГФ (внешняя часть).

Эти наборы часто дополняются одной или несколькими поляризационными функциями (*p*-типа на атомах H, *d*- или *f*-типа на остальных атомах). Число и тип поляризационных функций указываются в скобках после указания типа базиса, при этом первая часть списка в скобках означает поляризационные функции на тяжелых атомах (всех, кроме атомов H), вторая часть списка, отделенная запятой – число и тип поляризационных функций на атомах H. Ранее наличие *d*-функций на тяжелых атомах указывалось одной звездочкой у наименования базиса, дополнительные *p*-функции на атомах H – второй звездочкой, сейчас эти обозначения выходят из употребления. Примеры обозначения базисов:

6-31G(d) или 6-31G\*

6-31G(d,p) или 6-31G\*\*

6-311G(d) или 6-311G\*

6-311G(d,p) или 6-311G\*\*

6-311G(2d,2p)

6-311G(3df,2pd).

Эти же наборы можно дополнить диффузными функциями (одним плюсом обозначается ДФ на тяжелых атомах (т.е. всех атомах, кроме H), двумя – на всех атомах), например:

6-31+G(d), 6-311++G(2d,2p) и т.д.

Базисные наборы типа 6-31 и 6-311 разработаны довольно давно и сегодня обеспечивают получение результатов только среднего уровня точности. Их использование без поляризационных функций не рекомендуется. Для повышения точности рекомендуется использовать два или более набора поляризационных функций. При моделировании межмолекулярных взаимодействий обязательно использование диффузных функций.

Примером более современных базисных наборов являются т.н. *корреляционно-согласованные базисы*  $ss-pVxZ$ , где  $x$  – экспоненциальность базиса, т.е. разделенность одной АО на несколько независимых частей различного характерного радиуса ( $x=D, T, Q, 5, 6, 7 \dots$ ):

$ss-pVDZ$

$ss-pVTZ$

$ss-pVQZ$

$ss-pV5Z$

Эти наборы специально разработаны с учетом влияния электронной корреляции и их использование рекомендуется для высокоточных квантовохимических расчетов. Поляризационные функции включены в эти наборы по умолчанию, их указывать не требуется. Диффузные функции могут быть добавлены указанием префикса *aug*:

$aug-ss-pVTZ$

aug-cc-pV6Z.

Наборы типа cc-pV $x$ Z очень быстро увеличиваются в размере при росте  $x$ . Поэтому на обычных рабочих станциях расчеты в базисах выше VQZ возможны только для малых молекул. Одновременно точность расчета быстро возрастает и в большинстве случаев базисы cc-VTZ и cc-pVQZ обеспечивают хорошее согласие структурных параметров молекул с экспериментом.

При проведении КВХ расчетов важно помнить, что результаты определяются не только собственно методом, но и атомным базисом. Поэтому метод и базис обычно указывают вместе, например:

B3LYP/6-311G(d,p)

MP2/6-311++G(2df,2pd)

CCSD(T)/cc-pVTZ.

Совокупность метода и базиса часто называют *уровнем теории*.

Изменение уровня теории (либо метода, либо базиса) приводит к значительным изменениям расчетной энергии молекулы. Поэтому *сравнивать результаты квантовохимических расчетов можно только для одного и того же уровня теории*.

Аналогично этому, *расчет энергии реакции или ее ТД параметров корректен только при условии, что расчет всех молекул-участников реакции проведен на одном и том же уровне теории*.

## Литература

1. Gallup G.A. Valence bond methods. Theory and applications. – Cambridge University Press. 2002. – 238 p.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
3. Буренин А.В. Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики. – Н. Новгород: ИПФ РАН. 2012. – 416 с.
4. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т.2. Теория равновесных систем: статистическая физика: Учебное пособие. – М.: Едиториал УРСС. 2002. – 432 с.
5. Павинский П.П. Введение в термодинамику и статистическую физику. – Л.: ЛГУ. 1984. – 236 с.
6. Головина Л.И. Линейная алгебра и некоторые ее приложения: Учебное пособие для вузов. – М.: Наука. 1985. – 392 с.
7. Уилкинсон Дж.Х. Алгебраическая проблема собственных значений. – М.: Наука. 1970. – 564 с.
8. Domcke W., Yarkony D.R. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012. – V. 63. – P. 325–352.
9. Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. – М.: Высшая школа. 1989. – 303 с.
10. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир. 1983. – 461 с.
11. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. – М.: Мир. 1987. – 304 с.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону. 1997. – 558 с.
13. Майер И. Избранные главы квантовой теории. Доказательства теорем и вывод формул. – М.: Бином. 2006. – 384 с.
14. Fitts D.D. Principles of quantum mechanics: as applied to chemistry and chemical physics. – Cambridge University Press. 2002. – 351 p.
15. Cook D.B. Handbook of computational quantum chemistry. – Oxford University Press. 1998. – 743 p.
16. Jensen F. Introduction to computational chemistry. – Wiley. 2001. – 429 p.

17. Lewars E. Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. – Kluwer Academic publishers: NY. 2003. – 471 p.
18. Warshel A. Computer modeling of chemical reactions in enzymes and solutions. – Wiley. 1997. – 236 p.
19. Koch W., Holthausen M.C. A chemist's guide to the density functional theory. – Wiley-VCH. 2001. – 293 p.
20. Parr R., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. – Oxford University Press: NY. 1989. – 333 p.
21. Leach A.R. Molecular Modelling. Principles and applications. – Pearson Education Ltd. London. 2001. – 744 p.

Станислав Константинович Игнатов

# **Квантовая химия**

## **Химическая связь и теория молекул**

*Учебное пособие*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Нижегородский национальный исследовательский университет им. Н.И.  
Лобачевского». 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.