

В. Г. Цирельсон

Конспект лекций по квантовой химии

Введение

Большинство открытий в области естественных наук связано с развитием представлений о строении и динамике окружающего нас мира. Важное место в этом процессе занимает квантовая теория материи. Квантовая химия является одним из частных аспектов этой теории. Эта фундаментальная дисциплина рассматривает приложение квантовомеханических законов к изучению химических явлений и процессов на атомно-молекулярном уровне.

Путь к познанию законов материального мира в атомно-молекулярной шкале был непрост и долог. Плоды его человечество получило не только в виде электронной, компьютерной, коммуникационной, космической и биомедицинской революций, приведших к качественно новой техносфере, окружающей человека, к расшифровке генома и клонированию живых существ, но и в виде ядерного, химического и бактериологического оружия. Какие же научные представления привели к столь радикальным переменам?

В 20-е годы нашего века описание материи основывалось на восходящей к Демокриту и Дальтону концепции атомов, каждый из которых состоит из отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных ядер. Тому в подтверждение были получены хорошо понятные многочисленные экспериментальные данные, хотя законы, описывающие поведение электронов, были изучены слабо. Идея волнового характера микромира (де Бройль) сняла многие противоречия. Однако представления того времени не раскрыли причин образования молекул из атомов, специфики их поведения в основном состоянии и тем более в химических реакциях. Чтобы сделать это, потребовалась последовательная теория. Ею стала квантовая механика, обеспечившая методологию, способную описывать и предсказывать многие свойства веществ на атомном уровне. Со временем химики убедились в действенности этой методологии и это в корне изменило содержание многих химических исследований. Квантовая химия, рассматривая поведение электронов, объяснила строение химических соединений, природу химической связи, энергетику различных химических процессов, колебания, химические реакции и взаимодействия в сложных молекулярных ансамблях, включая биологические системы.

Курс квантовой химии в РХТУ, рассматривая атомы, молекулы и их ансамбли и кристаллы, опирается на постулаты квантовой механики, которые изучаются в курсах физики и теоретических основ химии. Для его изучения достаточно знакомства с математикой в стандартном вузовском объеме. Важнейшим в квантовой химии является понятие волновой функции - характеристики состояний химических систем, зависящей от координат частиц и являющейся решением уравнения Шредингера. Это уравнение волновые функции связывает с возможными значениями энергии состояний при заданном числе электронов и ядер и известном взаимном расположении последних. Зная волновые функции, можно определить распределение электронного заряда, рассчитать моменты

молекулы, вычислить ее спектроскопические и резонансные характеристики, описать ее реакционную способность, рассчитать зонную структуру кристалла и т.д.

Для простых систем волновые функции рассчитывают численно, для систем более сложных и представляющих практический интерес для химиков это невозможно. Поэтому при расчетах приходится вводить различные приближения. Одним из основных таких приближений, используемом в большинстве квантовохимических расчетов, является приближение Борна-Оппенгеймера, основанное на идее раздельного рассмотрения волновых функций, описывающих состояния электронов и ядер. Более тяжелые ядра двигаются намного медленнее электронов и при описании многих электронных процессов могут считаться неподвижными. В результате математическая задача определения электронных волновых функций сильно упрощается. Теория химической связи, например, построена именно в этом приближении.

Дальнейшие приближения касаются электронного движения. Отрицательно заряженные электроны отталкиваются в молекуле друг от друга. Это воздействует на их движение, которое, как говорят, является коррелированным. Именно это создает основную трудность в определении волновых функций для многэлектронных систем. Поэтому в большинстве методов квантовой химии исходят из приближения, что движение электронов некоррелировано и ищут волновые функции электронов, считая их независимыми. Поскольку, однако, все частицы в молекуле взаимодействуют, это учитывают, вводя для заданного электрона вместо мгновенного взаимодействия с другими электронами и ядрами, взаимодействие с полем, усредненным по положениям всех других частиц. Благодаря этому, проблема расчета волновых функций для сложных систем упрощается, поскольку задача сводится к определению одноэлектронных волновых функций каждой частицы в среднем поле остальных (молекулярных орбиталей). Один из наиболее мощных методов квантовой химии - метод Хартри-Фока - позволяет рассчитать именно такие функции.

Хотя приближение независимых частиц - довольно серьезное упрощение, к счастью, во многих случаях оно допустимо и позволяет, найдя волновые функции, понять химическое поведение молекулы. Учет корреляций в движении электронов возможен, хотя и сложен, при этом опять приходится привлекать различные приближения. Чаще всего корреляция учитывается по теории возмущений, используя хартри-фовскую волновую функцию как исходное приближение, или путем представления волновой функции в виде суперпозиции более простых волновых функций, описывающих возможные возбуждения в системе.

Часто для понимания сути химических процессов или трактовки экспериментальных данных достаточно использовать менее точные и весьма упрощенные подходы. Промежуточные величины, фигурирующие в схеме расчета, в этих методах рассматриваются как параметры, извлекаемые, как правило, из эксперимента. Такие методы называются полуэмпирическими; они различны для разных классов соединений и их использование требует отдельного изучения. Такие методы важны, потому что, несмотря на многие достижения, идеи квантовой химии в чистом виде (*ab initio*) непосредственно применимы к ограниченному классу химических проблем: затраты на вычисление волновых функций быстро растут с размером системы. Более того, в важных химических процессах, протекающих в биологических системах, типа метаболизма в организме человека, участвуют функциональные фрагменты, составленные из многих тысяч атомов, которые в свою очередь, окружены меньшими молекулами. Потребность в изучении таких сложных "макромолекулярных" систем привела к развитию полуклассических моделей, которые объединяют описание атомов в терминах электронов и ядер с простой моделью, основанной на классических физических законах (типа закона

Ньютона). В этой схеме атомы рассматриваются как неделимые частицы, а взаимодействие между ними описывается упрощенными математическими соотношениями, следующими, однако, из квантовой химии. Этот подход называется молекулярной механикой, а ее раздел, изучающий как химическая система изменяется при движении атомов в поле соседей, - молекулярной динамикой. Параметры в такой классической модели получают, выполняя квантовохимические вычисления на много меньших систем. Такое моделирование способно объяснить механизм многих химических явлений и процессов.

При рассмотрении процессов, в которых химические связи образуются и разрушаются, приходится комбинировать классический и квантовый подходы, рассматривая части системы, в которых происходят химические изменения, квантово, а их взаимодействия с окружением - классически. Чтобы сделать это на практике, необходимо глубокое понимание предела применимости каждого метода, опирающееся на квантовохимические знания. Такой подход, в частности, применяется при исследовании биологических систем и при изучении селективных, экстракционных и каталитических процессов. Так, способность катализаторов управлять реакцией обусловлена свойствами среды, окружающей "активный участок" реакции. Без учета влияния окружающей среды, которой, например, может быть, поверхность фермента в белках или полость в цеолитах, способность катализатора управлять ходом реакции понять невозможно. Методы моделирования, пригодные к рассмотрению этих сложных химических систем, помогают поиску новых химических агентов, включая лучшие катализаторы и более эффективные лекарства.

Какое еще научное и технологическое применение находит информация, получаемая в результате расчетов? Она необходима, например, для решения задач нелинейной оптики, в частности, фотоники - технологического аналога электроники, в котором вместо электронов для получения, хранения, передачи и обработки информации используются фотоны. Нелинейные оптические явления применяют для управления электронными свойствами сред, обеспечивающих изменение частоты (цвета), усиление и переключение излучения, используют в датчиках, основанных на изменении свойств материалов под действием давления, температура-турных, электрических полей, и т.д. Оптимизация оптических нелинейностей материалов на молекулярном уровне требует детального понимания соотношения между электронной структурой и нелинейной поляризацией вещества. Квантовохимические методы обеспечивают это, позволяя предсказать свойства оптических материалов (поляризуемости, гиперполяризуемости) и оценить способность отклика среды на приложенное электромагнитное воздействие. Точность метода обеспечивает решение даже этой специфической задачи, требующей знания поведения волновых функций как основного, так и возбужденных состояний.

Квантовая химия в комбинации с физической и коллоидной химией и биохимией сыграла важную роль в появлении молекулярных компьютерных и материаловедческих технологий в наношкале - нанотехнологий. Среди задач этого направления, решаемых методами квантовой химии, - характеристика наноматериалов микроскопического и объемного характера с особыми конструктивными, электрическими и тепловыми свойствами, моделирование программируемых молекулярных систем, способных самоорганизовываться и создавать новые материальные объекты, проектирование молекулярных и биологических систем и изделий различного назначения, включая компоненты компьютера, такие как память атомной плотности, и материалы космической техники (нанодизайн). Все эти проблемы связаны с изучением электронной структуры и свойств молекул, молекулярных ансамблей и кластеров и кристаллов.

Даже этот краткий обзор показывает как на наших глазах изменяется содержание химическо-технологических задач и какую роль в этом играет квантовая химия.

[к разделу "Лекции"](#)

[на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии](#)

Российский химико-технологический

университет им.Д.И.Менделеева

Предметная комиссия по квантовой химии

В. Г. Цирельсон

Конспект лекций по квантовой химии

Введение

Большинство открытий в области естественных наук связано с развитием представлений о строении и динамике окружающего нас мира. Важное место в этом процессе занимает квантовая теория материи. Квантовая химия является одним из частных аспектов этой теории. Эта фундаментальная дисциплина рассматривает приложение квантовомеханических законов к изучению химических явлений и процессов на атомно-молекулярном уровне.

Путь к познанию законов материального мира в атомно-молекулярной шкале был непрост и долог. Плоды его человечество получило не только в виде электронной, компьютерной, коммуникационной, космической и биомедицинской революций, приведших к качественно новой техносфере, окружающей человека, к расшифровке генома и клонированию живых существ, но и в виде ядерного, химического и бактериологического оружия. Какие же научные представления привели к столь радикальным переменам?

В 20-е годы нашего века описание материи основывалось на восходящей к Демокриту и Дальтону концепции атомов, каждый из которых состоит из отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных ядер. Тому в подтверждение были получены хорошо понятные многочисленные экспериментальные данные, хотя законы, описывающие поведение электронов, были изучены слабо. Идея волнового характера микромира (де Бройль) сняла многие противоречия. Однако представления того времени не раскрыли причин образования молекул из атомов, специфики их поведения в основном состоянии и тем более в химических реакциях. Чтобы сделать это, потребовалась последовательная теория. Ею стала квантовая механика, обеспечившая методологию, способную описывать и предсказывать многие свойства веществ на атомном уровне. Со временем химики убедились в действенности этой методологии и это в корне изменило содержание многих химических исследований. Квантовая химия, рассматривая поведение электронов, объяснила строение химических соединений, природу химической связи, энергетику различных химических процессов, колебания, химические реакции и взаимодействия в сложных молекулярных ансамблях, включая биологические системы.

Курс квантовой химии в РХТУ, рассматривая атомы, молекулы и их ансамбли и кристаллы, опирается на постулаты квантовой механики, которые изучаются в курсах физики и теоретических основ химии. Для его изучения достаточно знакомства с

математикой в стандартном вузовском объеме. Важнейшим в квантовой химии является понятие волновой функции - характеристики состояний химических систем, зависящей от координат частиц и являющейся решением уравнения Шредингера. Это уравнение волновые функции связывает с возможными значениями энергии состояний при заданном числе электронов и ядер и известном взаимном расположении последних. Зная волновые функции, можно определить распределение электронного заряда, рассчитать моменты молекулы, вычислить ее спектроскопические и резонансные характеристики, описать ее реакционную способность, рассчитать зонную структуру кристалла и т.д.

Для простых систем волновые функции рассчитывают численно, для систем более сложных и представляющих практический интерес для химиков это невозможно. Поэтому при расчетах приходится вводить различные приближения. Одним из основных таких приближений, используемом в большинстве квантовохимических расчетов, является приближение Борна-Оппенгеймера, основанное на идее раздельного рассмотрения волновых функций, описывающих состояния электронов и ядер. Более тяжелые ядра двигаются намного медленнее электронов и при описании многих электронных процессов могут считаться неподвижными. В результате математическая задача определения электронных волновых функций сильно упрощается. Теория химической связи, например, построена именно в этом приближении.

Дальнейшие приближения касаются электронного движения. Отрицательно заряженные электроны отталкиваются в молекуле друг от друга. Это воздействует на их движение, которое, как говорят, является коррелированным. Именно это создает основную трудность в определении волновых функций для многоэлектронных систем. Поэтому в большинстве методов квантовой химии исходят из приближения, что движение электронов некоррелировано и ищут волновые функции электронов, считая их независимыми. Поскольку, однако, все частицы в молекуле взаимодействуют, это учитывают, вводя для заданного электрона вместо мгновенного взаимодействия с другими электронами и ядрами, взаимодействие с полем, усредненным по положениям всех других частиц. Благодаря этому, проблема расчета волновых функций для сложных систем упрощается, поскольку задача сводится к определению одноэлектронных волновых функций каждой частицы в среднем поле остальных (молекулярных орбиталей). Один из наиболее мощных методов квантовой химии - метод Хартри-Фока - позволяет рассчитать именно такие функции.

Хотя приближение независимых частиц - довольно серьезное упрощение, к счастью, во многих случаях оно допустимо и позволяет, найдя волновые функции, понять химическое поведение молекулы. Учет корреляций в движении электронов возможен, хотя и сложен, при этом опять приходится привлекать различные приближения. Чаще всего корреляция учитывается по теории возмущений, используя хартри-фоковскую волновую функцию как исходное приближение, или путем представления волновой функции в виде суперпозиции более простых волновых функций, описывающих возможные возбуждения в системе.

Часто для понимания сути химических процессов или трактовки экспериментальных данных достаточно использовать менее точные и весьма упрощенные подходы. Промежуточные величины, фигурирующие в схеме расчета, в этих методах рассматриваются как параметры, извлекаемые, как правило, из эксперимента. Такие методы называются полуэмпирическими; они различны для разных классов соединений и их использование требует отдельного изучения. Такие методы важны, потому что, несмотря на многие достижения, идеи квантовой химии в чистом виде (*ab initio*) непосредственно применимы к ограниченному классу химических проблем: затраты на вычисление волновых функций быстро растут с размером системы. Более того, в важных

химических процессах, протекающих в биологических системах, типа метаболизма в организме человека, участвуют функциональные фрагменты, составленные из многих тысяч атомов, которые в свою очередь, окружены меньшими молекулами. Потребность в изучении таких сложных "макромолекулярных" систем привела к развитию полуклассических моделей, которые объединяют описание атомов в терминах электронов и ядер с простой моделью, основанной на классических физических законах (типа закона Ньютона). В этой схеме атомы рассматриваются как неделимые частицы, а взаимодействие между ними описывается упрощенными математическими соотношениями, следующими, однако, из квантовой химии. Этот подход называется молекулярной механикой, а ее раздел, изучающий как химическая система изменяется при движении атомов в поле соседей, - молекулярной динамикой. Параметры в такой классической модели получают, выполняя квантовохимические вычисления на много меньших систем. Такое моделирование способно объяснить механизм многих химических явлений и процессов.

При рассмотрении процессов, в которых химические связи образуются и разрушаются, приходится комбинировать классический и квантовый подходы, рассматривая части системы, в которых происходят химические изменения, квантово, а их взаимодействия с окружением - классически. Чтобы сделать это на практике, необходимо глубокое понимание предела применимости каждого метода, опирающееся на квантовохимические знания. Такой подход, в частности, применяется при исследовании биологических систем и при изучении селективных, экстракционных и каталитических процессов. Так, способность катализаторов управлять реакцией обусловлена свойствами среды, окружающей "активный участок" реакции. Без учета влияния окружающей среды, которой, например, может быть, поверхность фермента в белках или полость в цеолитах, способность катализатора управлять ходом реакции понять невозможно. Методы моделирования, пригодные к рассмотрению этих сложных химических систем, помогают поиску новых химических агентов, включая лучшие катализаторы и более эффективные лекарства.

Какое еще научное и технологическое применение находит информация, получаемая в результате расчетов? Она необходима, например, для решения задач нелинейной оптики, в частности, фотоники - технологического аналога электроники, в котором вместо электронов для получения, хранения, передачи и обработки информации используются фотоны. Нелинейные оптические явления применяют для управления электронными свойствами сред, обеспечивающих изменение частоты (цвета), усиление и переключение излучения, используют в датчиках, основанных на изменении свойств материалов под действием давления, температурных, электрических полей, и т.д. Оптимизация оптических нелинейностей материалов на молекулярном уровне требует детального понимания соотношения между электронной структурой и нелинейной поляризацией вещества. Квантовохимические методы обеспечивают это, позволяя предсказать свойства оптических материалов (поляризуемости, гиперполяризуемости) и оценить способность отклика среды на приложенное электромагнитное воздействие. Точность метода обеспечивает решение даже этой специфической задачи, требующей знания поведения волновых функций как основного, так и возбужденных состояний.

Квантовая химия в комбинации с физической и коллоидной химией и биохимией сыграла важную роль в появлении молекулярных компьютерных и материаловедческих технологий в наношкале - нанотехнологий. Среди задач этого направления, решаемых методами квантовой химии, - характеристика наноматериалов микроскопического и объемного характера с особыми конструктивными, электрическими и тепловыми свойствами, моделирование программируемых молекулярных систем, способных

самоорганизовываться и создавать новые материальные объекты, проектирование молекулярных и биологических систем и изделий различного назначения, включая компоненты компьютера, такие как память атомной плотности, и материалы космической техники (нанодизайн). Все эти проблемы связаны с изучением электронной структуры и свойств молекул, молекулярных ансамблей и кластеров и кристаллов.

Даже этот краткий обзор показывает как на наших глазах изменяется содержание химическо-технологических задач и какую роль в этом играет квантовая химия.

[к разделу "Лекции"](#)

[на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии](#)

1.1 Принципы квантовой механики

Основой для изучения квантовой химии являются курсы “Теоретические основы химии”, “Высшая математика” и “Физика”, которые изучаются в РХТУ в 1-4 семестрах. Напомним, что квантовая химия атомов, молекул и их ансамблей и кристаллов опирается на следующие основные постулаты квантовой механики:

1. Каждое состояние системы n частиц полностью описывается функцией координат частиц \mathbf{x} и времени t $\Psi(\{\mathbf{x}\}, t)$, называемой волновой функцией. Волновая функция существует во всем интервале изменения переменных, где она непрерывна, конечна и однозначна. Выражение $\Psi^* \Psi d\mathbf{x}$ имеет смысл вероятности того, что в момент времени t i -ая частица находится в интервале координат от \mathbf{x}_i до $\mathbf{x}_i + d\mathbf{x}_i$, а интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\{\mathbf{x}\}, t) \Psi(\{\mathbf{x}\}, t) d\mathbf{x} = 1$$

, при условии, что волновые функции нормированы на единицу. Поскольку физический смысл имеет лишь величина $\Psi^* \Psi$, то волновая функция определена с точностью до произвольного фазового множителя типа $e^{i\alpha}$.

2. Каждой доступной измерению величине A в любом из возможных состояний соответствует линейный эрмитов оператор A . *Оператором называется символ, обозначающий математическую операцию, с помощью которой из одной функции получается другая; каждому оператору отвечает уравнение типа $Af = af$, где a - вообще говоря комплексное число, называемое собственным значением оператора A , а f называется собственной функцией A . Оператор, обладающий свойством*

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

называется эрмитовым; собственные значения эрмитовых операторов - действительные числа, а их собственные функции образуют полную ортонормированную

$$\int f_i^* f_j = \delta_{ij}$$

систему, т.е. . Действуя на волновую функцию, оператор превращает ее в другую волновую функцию; говорят, что действие оператора переводит систему в другое состояние (частный случай - система остается в том же состоянии).

Таблица 1.1. Операторы основных физических величин

Переменная	Обозначение переменной	Обозначение оператора	Производимая операция
Координата	r	\mathbf{r}	Умножение на r
Момент	p	\mathbf{p}	$-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)$
Кинетическая Энергия	T	\mathbf{T}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
Потенциальная энергия	$V(r)$	$\mathbf{V(r)}$	Умножение на $\mathbf{V(r)}$
Полная энергия	E	\mathbf{H}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \mathbf{V(r)}$

3. Независящая от времени волновая функция удовлетворяет **стационарному уравнению Шредингера**:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1).$$

Здесь $\mathbf{H}=\mathbf{T}+\mathbf{V}$ - эрмитов оператор полной энергии системы (гамильтониан) есть сумма оператора кинетической энергии всех частиц системы \mathbf{T} и оператора их потенциальной энергии \mathbf{V} , E - полная энергия системы. Квантовая химия изучает свойства атомов, молекул и кристаллов, состоящих из положительных ядер и отрицательных электронов, потенциальная энергия которых определяется кулоновским взаимодействием. Операторы кинетической энергии в системе M ядер и N электронов выглядят так:

$$\mathbf{T}_\mathbf{r}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \quad (1.2)$$

$$\mathbf{T}_\mathbf{e}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad (1.3)$$

Здесь M_a – масса ядра a ; m - масса электрона;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{- оператор Лапласа (лапласиан).}$$

Дифференцирование в уравнении (1.2) ведется по координатам ядер, в (1.3) – по координатам электронов.

Вид операторов потенциальной энергии (в системе СИ) следующий:

$$V_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}) = \sum_a^M \sum_b^M \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}, \quad a \neq b \quad (1.4)$$

$$V_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} \quad (1.5)$$

$$V_{\beta\beta}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad i \neq j \quad (1.6),$$

где Z_a и Z_b - атомный номер элемента, e - заряд электрона, R_{ab} – расстояние между ядрами, r_{ij} – расстояние между электронами.

Оператор (1.4) описывает отталкивание ядер, (1.5)– энергию притяжения электронов к ядрам, (1.6) – отталкивание электронов.

Строго говоря, в гамильтониане следует учесть релятивистские эффекты, обусловленные близкой к световой скоростью электронов в низкоэнергетических состояниях (электронов остова), спин-орбитальным взаимодействием и взаимодействием Дарвина, возникающим вследствие малых флуктуаций движущихся электронов относительно средних позиций. Однако, в очень хорошем приближении их можно игнорировать при рассмотрении многих квантовохимических задач, за исключением тяжелых ($Z > 18$) атомов и их ансамблей.

Зависящая от времени волновая функция удовлетворяет нестационарному уравнению

$$\text{Шредингера} \quad \mathbf{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

4. Значения величины A , которые могут быть измерены, являются собственными значениями a_i уравнения на собственные значения

$$\mathbf{A}\Psi_i = a_i\Psi_i, \quad (1.7a)$$

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n, \quad (1.17\delta)$$

где собственная функция Ψ_i есть волновая функция, описывающая возможные состояния системы, в которых проводятся измерения. Это означает, что решение уравнения Шредингера (1.1) есть не что иное как решение задачи на собственные значения оператора полной энергии системы \mathbf{H} . Спектр собственных значений и набор собственных функций гамильтониана полностью характеризуют систему.

5. Среднее значение $\langle a \rangle$ величины A для системы, находящейся в состоянии i ,

$$\text{определяется выражением:} \quad \langle a \rangle = \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) A \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (1.18).$$

(предполагается, что волновые функции $\Psi_i^*(\mathbf{x})$ ортонормальны). Это дает рецепт определения характеристик системы с помощью волновых функций.

1.2 Вариационный принцип. Решение уравнения Шредингера

Таким образом, для изучения электронных состояний и свойств химических систем, необходимо решить уравнение Шредингера. Решения ищут с помощью вариационного принципа, минимизируя энергию системы и определяя функции, максимально близкие к собственным функциям оператора **H**. Вариационный принцип утверждает, что среднее значение энергии E_i любого из возможных i состояний системы не может быть меньше нижнего собственного значения E_0 оператора **H**. Покажем это.

Среднее значение оператора **H** для некоторой волновой функции Ψ , нормированной на 1,

$$E = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \equiv \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \quad (1.9)$$

равно

Представим Ψ в виде разложения по собственным функциям оператора **H**:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (1.10)$$

что всегда возможно, поскольку последние составляют полную ортонормированную

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i c_i^* c_i \int \Psi_i^* \Psi_i d\mathbf{x} = 1$$

или

систему. В силу этого

$$\sum_i c_i^* c_i = \sum_i |c_i|^2 = 1$$

. Подставляя (1.10) в (1.9), имеем:

$$E = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i |c_i|^2 \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i |c_i|^2 E_i \quad (1.11)$$

$E = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |c_i|^2 = E_0$

где E_i - энергия i -го состояния. Ясно, что $E \geq E_0$, где E_0 - нижнее собственное значения оператора **H**, т.к. энергии возбужденных состояний выше, чем низшего, называемого основным, что и требовалось доказать.

Итак, чтобы решить уравнение Шредингера, нужно минимизировать выражение для энергии (1.9), т.е. подобрать такие волновые функции, для которых энергия будет минимальна. Для этого волновая функция должна включать некоторые переменные параметры, изменяя которые можно обеспечить минимум. Например, можно записать волновую функцию в виде линейной комбинации

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (1.12)$$

где φ_i - n выбранных из некоторых соображений функций (например, для атомов - это могут быть атомные орбитали, о которых мы поговорим далее), часто называемые базисными, а c_i - переменные параметры. Чтобы найти минимум (1.9), нужно, чтобы все первые производные энергии по параметрам c_i равнялись нулю, а вторые - были положительны. Обычно, однако, ограничиваются равенством нулю первых производных, что отвечает условию стационарности:

$$\partial E / \partial c_1 = \partial E / \partial c_2 = \dots = \partial E / \partial c_n = 0 \quad (1.13a)$$

$$\partial E / \partial c_1^* = \partial E / \partial c_2^* = \dots = \partial E / \partial c_n^* = 0. \quad (1.13b)$$

На языке вариационного исчисления, обычно используемого в квантовой химии, это

$$\delta \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0$$

эквивалентно требованию обращения в нуль первой вариации. Из этого условия должен следовать набор уравнений, решая которые совместно, можно найти параметры c_i . При этом следует, однако, принять во внимание, что эти коэффициенты не независимы, а связаны в силу ортонормированности функций Ψ соотношением:

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\mathbf{x} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 1 \quad (1.14)$$

Интеграл $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\mathbf{x}$ называется интегралом перекрывания.

Для учета при минимизации ограничений, каковым является условие (1.14), математики используют метод неопределенных множителей Лагранжа. Вводя такой множитель E , уравнение для определения параметров c_i представим в виде

$$\delta \left[\int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - E \left(\int \varphi_i^* \varphi_j d\mathbf{x} - 1 \right) \right] =$$

$$\delta \left[\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - E (S_{ij} - 1) \right] = 0 \quad (1.15).$$

Теперь все параметры c_i можно считать независимыми. Кроме того, варьирование по c_i^* ничего нового не дает по отношению к варьированию по c_i : одни решения получаются из других соряжением. Поэтому производя варьирование только по вещественным параметрам, имеем в компактной записи:

$$\sum_j \delta c_j \sum_i \delta c_i^* [H_{ij} - E S_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.16a)$$

$$\sum_i \delta c_i^* \sum_j \delta c_j [H_{ij} - E S_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.16b)$$

Здесь $H_{ij} = \int \varphi_i^* \mathbf{H} \varphi_j d\mathbf{x}$ - матричное представление оператора \mathbf{H} в базисе функций φ_i , а S_{ij} - матрица интегралов перекрывания:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix}$$

Поскольку все вариации в (1.16) независимы, это матричное уравнение справедливо лишь, если коэффициенты при вариациях равны нулю, т.е.

$$\sum_j^{\infty} \delta c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.17a)$$

$$\sum_j^{\infty} \delta c_j^* [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.17b)$$

Поскольку уравнение 1.17b получается из уравнения 1.17a простой операцией комплексного сопряжения, впредь будем рассматривать только уравнение 1.17a.

Полученная система однородных линейных уравнений позволяет найти параметры c_i , обеспечивающих минимум функционала (1.9). Чтобы ее решить, необходимо приравнять нулю определитель (детерминант) из коэффициентов при c_i :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.18)$$

или в других обозначениях $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (1.19)$

Уравнение (1.19) впервые возникло в задачах классической механики о вековых (секулярных) возмущениях планетарных орбит. Отсюда название - вековое или секулярное уравнение. При разложении определителя получается многочлен n-ой степени по E, значит вековое уравнение имеет n корней (n различных значений E), подставляя которые в (1.16), можно найти соответствующий набор параметров c_i . Величина E играет роль энергии состояния системы.

Чтобы найти волновую функцию основного состояния, нужно взять наименьшее из полученных значений энергии, подставив его в (1.17), найти коэффициенты c_i , а затем и волновую функцию Ψ (1.12). Волновые функции возбужденных состояний ищут таким же образом.

Реализовать этот алгоритм точно возможно только для водородоподобного атома (иона). Этот вопрос подробно рассматривался в курсе физики. Однако атомы всех элементов, кроме водорода, многоэлектронные. Что же мешает найти для них точные волновые функции и уровни энергии? Дело в том, что если электронов больше одного, каждый из них движется уже не в поле ядра, а в поле, создаваемом ядром и остальными электронами. Точное решение уравнения Шредингера для таких систем уже невозможно; в операторе энергии взаимного отталкивания электронов (1.6) переменные разделить невозможно, поскольку эта энергия зависит от координат двух электронов одновременно. Это заставляет прибегать к различным приближениям, которые мы далее и рассмотрим.

1.3 Приближение независимых частиц

Рассмотрим, как можно найти максимально близкие к точным волновые функции и уровни энергии неподвижного N-электронного атома, выбрав начало координат на его ядре с зарядом $Z|e|$. Гамильтониан в этом случае имеет вид:

$$H = T_3(\mathbf{r}) + V_{\text{я}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{\text{э}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi \varepsilon_0 r_i} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (1.20).$$

Вначале рассмотрим, что будет, если просто исключить из (1.20) оператор энергии межэлектронного взаимодействия $V_{\text{э}}$. Многоэлектронное уравнение Шредингера в этом случае распадается на систему из N одноэлектронных уравнений

$$h_i \chi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_j \chi_j(\mathbf{r}_i) \quad (1.21)$$

с одноэлектронными гамильтонианами

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi \varepsilon_0 r_i} \quad (1.22).$$

Согласно (1.21), электрон i описывается волновой функцией $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ и имеет энергию ε_j . Это означает, что поведение каждого электрона не зависит от поведения остальных электронов и описывается некоторой волновой функцией, подобно единственному электрону в атоме водорода. В этом состоит суть приближения независимых частиц.

Решения одноэлектронных уравнений (1.21) $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ называются одноэлектронными волновыми функциями или орбиталями (в атоме - атомными орбиталями, в молекуле - молекулярными, в кристалле - кристаллическими).

Полный гамильтониан атома, в этом приближении, есть просто сумма одноэлектронных гамильтонианов:

$$H = \sum_i h_i \quad (1.23),$$

его собственные функции представляют собой произведение заселенных электронами атомных орбиталей

$$\Psi = \chi_i(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_j(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_k(\mathbf{r}_3) \cdots \chi_n(\mathbf{r}_N) \quad (1.24)$$

а энергия атома является суммой индивидуальных орбитальных энергий:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_n = E \quad (1.25).$$

Приближенная волновая функция вида (1.24) называется волновой функцией Хартри.

Гамильтониан (1.22) является, конечно, чрезмерно упрощенным: электрон-электронное отталкивание не мало и пренебрегать им нельзя.

1.4 Метод самосогласованного поля

Более близкие к истинным решения получают с помощью метода самосогласованного поля (ССП), предложенного Хартри. В методе ССП межэлектронным отталкиванием не пренебрегают. Действие полей всех остальных электронов на данный электрон заменяют средним полем, эффект которого приближенно равен суммарному действию остальных электронов и зависит от координат только одного электрона. Это предоставляет возможность разделить переменные в уравнении Шредингера.

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

$$h_i^{\text{ссп}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } j} \quad (1.26)$$

Последнее слагаемое описывает отталкивание между электронами i и j , усредненное по всем положениям электрона j и, следовательно, зависящее только от координат электрона i . Последствия этого состоят в следующем. Рассмотрим гамильтониан

$$H = \sum_i h_i^{\text{ссп}} \quad (1.27).$$

Его собственные функции (функции Хартри) имеют вид орбитальных произведений:

$$\Psi = \chi_i(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_j(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_k(\mathbf{r}_3) \cdots \chi_n(\mathbf{r}_N) \quad (1.28).$$

Собственные значения H представляются суммой собственных значений $h_i^{\text{ссп}}$:

$$E = \sum_i \epsilon_i = \sum_i \langle \Psi | h_i^{\text{ссп}} | \Psi \rangle \quad (1.29).$$

Энергия ϵ_i есть сумма кинетической энергии электрона, потенциальной энергии его притяжения к ядру и средней потенциальной энергии его отталкивания от остальных электронов. Следовательно, E есть сумма кинетических энергий всех электронов, потенциальной энергии их притяжения к ядру и удвоенной потенциальной энергии их усредненного отталкивания от остальных электронов. Удвоение возникло потому, что отталкивание между электронами i и j учтено дважды: как среднее по j в $h_i^{\text{ссп}}$ и среднее по i в $h_j^{\text{ссп}}$. С учетом этого, полная энергия атома равна:

$$E = E' - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } i \text{ и } j}, \quad i \neq j, \quad (1.30)$$

Соответственно, гамильтониан атома должен иметь вид:

$$H = H' - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } i \text{ и } j}, \quad i \neq j \quad (1.31).$$

Таким образом, необходимо решить систему одноэлектронных уравнений с гамильтонианом (1.31), включающим усредненное межэлектронное взаимодействие – систему уравнений Хартри. Для этого нужно построить набор операторов $\mathbf{h}_i^{\text{ссп}}$, для чего

следует прежде рассчитать величины $\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } j}$. Как это сделать? Вероятность того, что электрон j с волновой функцией $\chi_j(\mathbf{r})$ находится в бесконечно малом объеме dV_j равна $\chi_j^2 dV_j$ (рис.1.1).

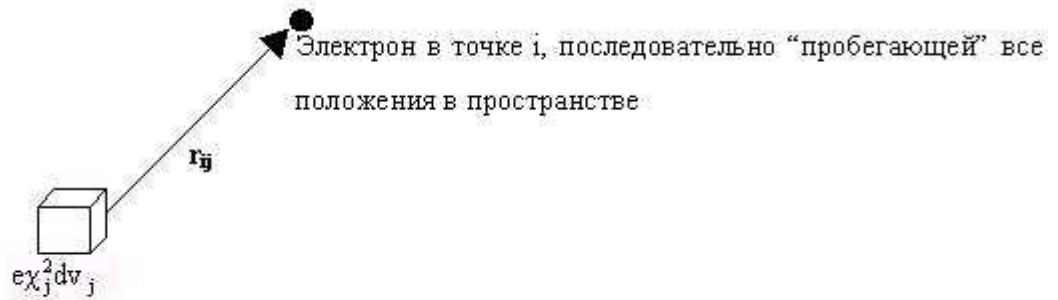


Рис.1.1 Иллюстрация к вычислению усредненного межэлектронного взаимодействия.

Значит, отталкивание электрона i , усредненное по всем положениям электрона j , равно:

$$\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{средн. } j} = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\chi_j^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dV_j \quad (1.32).$$

Однако, чтобы вычислить этот интеграл, волновые функции $\chi_j(\mathbf{r})$ должны уже быть известны! Это противоречие преодолевается следующим образом. Сначала задаются некоторым набором N одноэлектронных функций, максимально близких к правильным $\chi_j^0(\mathbf{r}_j)$; позже мы увидим, что сделать это легко. С их помощью вычисляют (1.32) и строят оператор $(\mathbf{h}_i^0)^{\text{ссп}}$. Затем решают набор одноэлектронных уравнений, возникающий из условия минимума среднего значения гамильтониана (1.26), вычисляемого с волновой функцией Хартри (1.28).

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + e^2 \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{[\chi_j^0(\mathbf{r}_j)]^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dV_j \right\} \chi_i^1(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i^1(\mathbf{r}_i) \quad (1.33).$$

Полученные решения $\chi_i^1(\mathbf{r}_i)$ используют, чтобы построить "исправленный" оператор \mathbf{h}_i^1 , вновь решают ту же систему уравнений, но теперь – с \mathbf{h}_i^1 и т.д., до тех пор, пока получаемые собственные значения уравнений Хартри будут отличаться от полученных на предыдущей итерации лишь на очень маленькую величину ($\sim 10^{-6}$). Этот процесс называется самосогласованием, а результирующее поле, создающее усредненный потенциал в (1.26), называется самосогласованным полем - отсюда и название метода. Отметим, что сходимость метода не гарантируется теорией, но, как правило, достигается на практике. Существуют довольно хорошо разработанные методы, которые позволяют обойти встречающиеся здесь иногда затруднения.

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

1.5 Приближение центрального поля

Потенциал $\sum_i^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$ в (1.26) только в частных случаях (одноэлектронные положительные ионы, атомы N, P и др.) является сферически-симметричным, т.е. не зависит от углов θ и φ в сферической системе координат. Опыт, однако, показывает, что учет асферичности не улучшает результат расчета критическим образом. Поэтому обычно используют дополнительно усредненный по всем направлениям потенциал в (1.26), интегрируя его по углам θ и φ :

$$\left\langle \sum_i^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{\text{средн.} j} = \frac{e^2}{4\pi} \sum_i^N \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{\chi_j^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) r_j^2 \sin\theta_j d\theta_j d\varphi_j dr_j \quad (1.34).$$

Вводимое таким образом приближение центрального поля имеет весьма важные последствия: оно позволяет рассматривать ССП-решения для любого атома как модифицированные решения для одноэлектронного водородоподобного атома с потенциалом $\frac{|e|Z}{4\pi\epsilon_0 r}$. Этот вопрос изучался в курсе физики. Там было показано, что в этом случае потенциальная энергия зависит только от расстояния до ядра (сила притяжения к ядру носит центральный характер) и угловой момент электрона относительно ядра постоянен, а волновая функция является собственной функцией не только гамильтониана, но и операторов квадрата углового момента \mathbf{L}^2 и его проекции \mathbf{L}_z . Тогда переменные в уравнении Шредингера разделяются и волновые функции, описывающие состояния электронов атома в r -пространстве (атомные орбитали), в сферических координатах имеют вид:

$$\chi(\mathbf{r}) = N(n,l) R_{n,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.35)$$

Здесь $N(n,l)$ - нормировочный множитель,

$R_{n,l}(r)$ - радиальная функция,

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ -угловая функция;

n , l и m – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа.

Рассмотрим свойства АО подробнее.

1.6 Атомные орбитали и их характеристики

Точное значение нормированной радиальной функции $R_{n,l}$ для водородоподобного атома дается выражением:

$$R_{n,l}(r) = -N_{nl} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n-l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (1.36),$$

где N_{nl} - нормировочный множитель, зависящий от Z , n и l ,

$L_{n-l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ - присоединенные полиномы Лягерра,

$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}$ - радиус Бора; $a_0 = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, $n \geq l + 1$.

Выражение (1.36) есть решение радиального уравнения Шредингера

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2Z}{ra_0} - \frac{l(l+1)}{r^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

, конкретный вид которого возник после разделения переменных в сферических координатах. Несколько первых полиномов Лягерра, описывающих основное ($n = 1$) и первые возбужденные ($n = 2$, $n = 3$) состояния, приведено в таблице 1.2, их зависимость от r изображена на рис. 1.2,

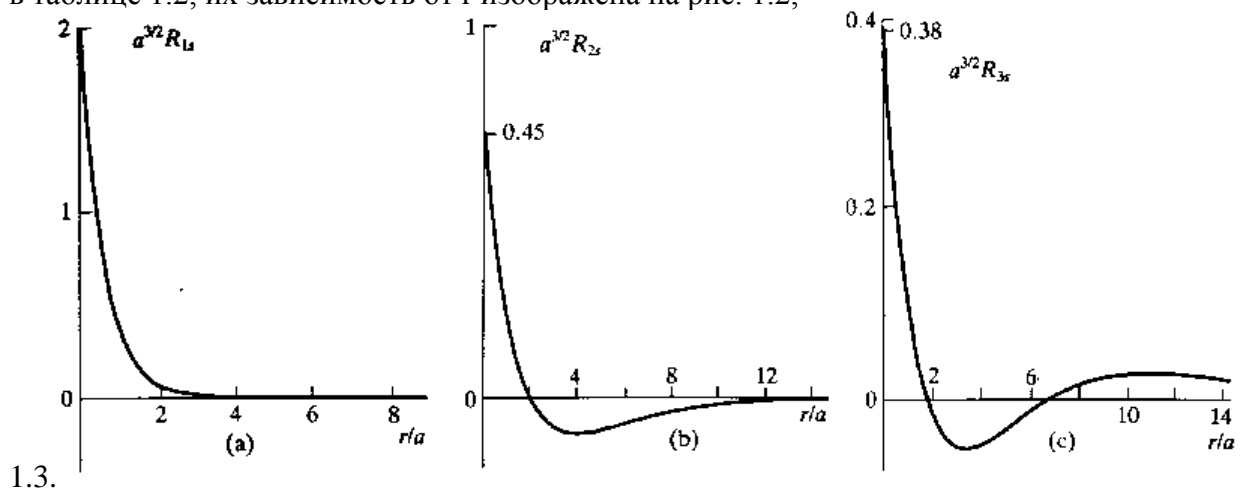
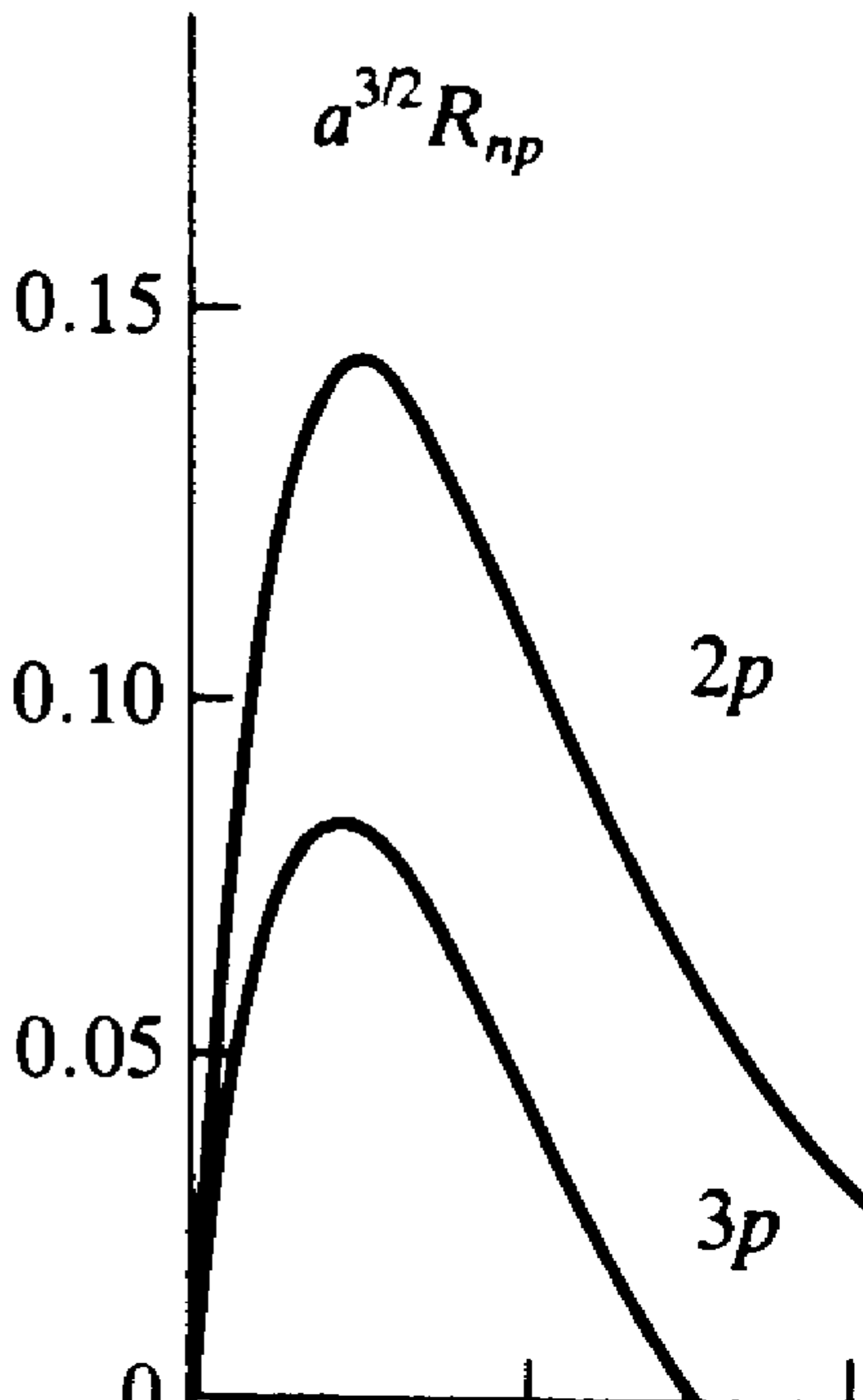


Рис.1.2. Радиальные составляющие 1s (a), 2s (b), 3s (c) орбиталей атома водорода.



Отметим некоторые свойства радиальных функций.

- 1) Как следствие свойств полиномов Лягерра, радиальные функции с различными n и l ортогональны.
- 2) Имеются точки (поверхности), где функции $R_{n,l}(r)$ обращаются в нуль; они называются узловыми точками (поверхностями) или просто узлами. Вероятность найти электрон в узле равна нулю.

Таблица 1.2. Радиальные функции (нормированные функции $R_{n,l}(r)$)

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{6a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Радиальные функции с $(n=1, l=0)$, $(n=2, l=1)$, $(n=3, l=2)$ и т.д. не имеют узловых точек; функции с $(n=2, l=0)$, $(n=3, l=1)$ и т.д. имеют одну узловую точку; функция с $(n=3, l=0)$ – две узловые точки. Таким образом, число узлов радиальной функции равно $(n-l-1)$.

- 3) Вероятность нахождения электрона в пространстве между значениями r и $r+dr$ (слое)

$$P_{nl}(r) dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (1.37).$$

равна:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

(из-за ортонормированности угловых функций - см. ниже - .

Функция $P_{nl}(r)$, определяющая плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра, называется радиальной функцией распределения (см. рис.1.4)

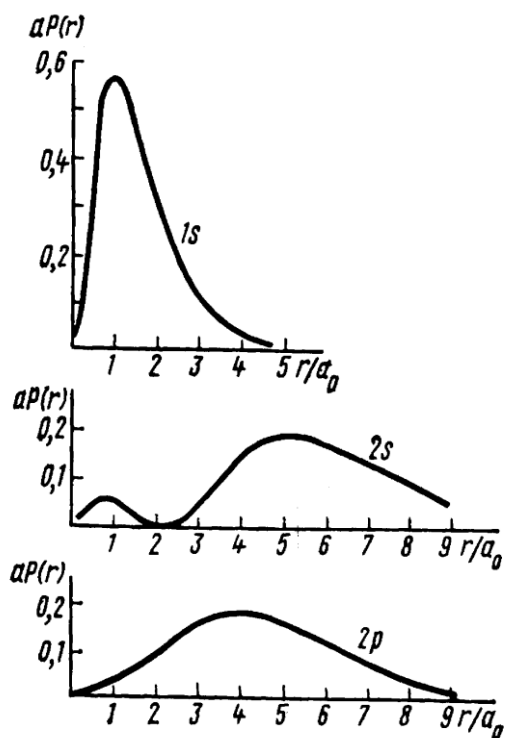


Рис.4 . Радиальные функции распределения атома водорода

Приравнявая нулю производную P_{nl} по r , можно найти наиболее вероятное положение электрона на соответствующей орбитали. Для основного состояния атома водорода оно

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m}$$

равно радиусу Бора

4) Вблизи ядра электрон-ядерный потенциал (1.5) становится неопределенным из-за стремления знаменателя к нулю. Чтобы волновая функция на ядре была конечна и не равна нулю, необходимо, чтобы ее радиальная часть удовлетворяла асимптотическому условию

$$(\partial R / \partial r)|_{r \rightarrow 0} = -(Z/a_0)R_{r \rightarrow 0}. \quad (1.38)$$

5) На больших расстояниях от ядра атомная орбиталь зависит от r как

$$R \sim \exp [-(2I_1)^{1/2} r], \quad (1.39)$$

где I_1 - первый потенциал ионизации.

Угловые функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ - собственные функции оператора квадрата углового момента L^2 - описывают в сферических координатах (θ, φ) угловую зависимость вероятности нахождения электронов в центральном поле атома. Они представляют собой сферические гармоники:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \{ [(2l+1)/4\pi](1-|m|)! / (1+|m|)! \}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\varphi) \quad (1.40)$$

где $l=0,1,2,\dots$; $m=-l, \dots, +l$, $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ - присоединенные полиномы Лежандра.

Это комплексные ортонормированные функции, из которых легко построить действительные комбинации, оставляющие АО собственными функциями того же одноэлектронного уравнения:

$$y_{lm+} = (1/\sqrt{2})[Y_{lm} + Y_{l-m}],$$

$$y_{lm-} = -(i/\sqrt{2})[Y_{lm} - Y_{l-m}], \quad l=0,1,2, \dots, m=0,1,2, \dots, l \quad (1.41)$$

Таблица 1.3. Угловые части волновой функции атома, обладающего центральным полем.

l	m	y_{lm}	Линейная комбинация	обозначение

0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	-	s
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2}\pi} \cos \vartheta$	-	p _z
1	± 1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \vartheta \sin \varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1})$	p _y
1	± 1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \vartheta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1})$	p _x
2	0	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	-	d _z ²
2	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\vartheta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1})$	d _{xz}
2	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\vartheta \sin \varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1})$	d _{yz}
2	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$	d _x ² -y ²
2	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$	d _{xy}

Как видно из таблицы 3 и рисунков 5 и 6, действительные угловые функции имеют простую интерпретацию в декартовых координатах. Для них, также как и для радиальных функций, характерно наличие узлов и узловых плоскостей.

При классификации электронных состояний атома придерживаются следующих представлений. Главное квантовое число n характеризует энергию орбитали. Орбитальное квантовое число l характеризует угловую зависимость орбитали (орбитальный момент). Для каждого l приняты свои обозначения (таблица 1.4).

Таблица 1.4. Обозначения орбиталей с различными угловыми зависимостями.

l	0	1	2	3	4	5
Символ	s	p	d	f	g	h

Важно понимать, что как результат приближения центрального поля угловая зависимость АО всех атомов одинакова!

1.7 Антисимметричность электронной волновой функции

До этого момента мы игнорировали тот факт, что электроны относятся к классу фермионов - частиц с полуцелым спином (собственным моментом количества движения). Спин электрона равен $\pm 1/2$ (в единицах \hbar). В квантовохимической литературе два возможных значения спина электрона α и β обозначаются символами \uparrow и \downarrow . Часто говорят "спин вверх" или "спин вниз", чтобы указать разные значения спина электрона. Чтобы учесть наличие спина, в аргумент одноэлектронных функций вводят спиновую переменную s , а функцию $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ называют спин-орбиталью ($\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i, s_i$).

Из-за наличия спина имеются специальные ограничения на электронную волновую функцию, известные как **принцип Паули**.

1. Электронная волновая функция системы из нескольких электронов должна быть антисимметричной (менять знак) относительно обмена положениями и спинами пары из любых двух электронов i и j :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots) \quad (1.42).$$

2. Никакие два электрона не могут быть в одном и том же квантовом состоянии (принцип исключения).

Чтобы понять, как нужно строить волновую функцию с учетом последнего обстоятельства, рассмотрим двухэлектронный атом гелия. Две эквивалентных волновых функции Хартри для этой системы имеют вид (1.24):

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \chi_i(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \Psi_2 &= \chi_i(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{aligned} \quad (1.43)$$

Очевидно, что ни одна из них не является антисимметричной. Однако легко заметить, что связанная с ними функция

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_1)] \quad (1.44)$$

антисимметрична, $\frac{1}{\sqrt{2}}$ – нормировочный коэффициент.

С математической точки зрения, вид этой волновой функции есть детерминант из спин-орбиталей $\chi_i(\mathbf{x})$:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (1.45).$$

Если же мы попытаемся поместить электроны 1 и 2 на одну и ту же спин-орбиталь χ_i , то получим:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_i(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_i(\mathbf{x}_1)] = 0 \quad (1.46).$$

Значит волновая функция в виде (1. 44) удовлетворяет принципу исключения Паули.

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

Принцип Паули диктует, что две спин-орбитали с одинаковыми пространственными частями (т.е. с одинаковыми квантовыми числами n, l, m) отличаются только спиновыми компонентами. Пренебрегая малым по величине спин-орбитальным взаимодействием, каждую спин-орбиталь $\chi_i(\mathbf{x})$ можно представить в виде произведения пространственной орбитали $\chi_i(\mathbf{r})$ и спиновой функции $\eta(s)$: $\chi_i(\mathbf{x}) = \chi_i(\mathbf{r})\eta(s)$.

На примере атома He рассмотрим основное (синглетное) состояние. Из возможных вариантов распределения электронов между $1s$ и $2s$ – АО атома He (рис. 7) этот описывается схемой

Рис. 7. Различные состояния атома He:

а – основное, б, в, г, д, е – возбужденные.

—	↑	↓	↑	↓	↑↓
↑↓	↑	↓	↓	↑	—
а	б	в	г	д	е

а).

Электрон со спиновой функцией α обозначен стрелкой, направленной вверх, β - вниз.

Волновая функция основного состояния, выраженная через определитель, запишется так:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha(1) & \psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \psi_1(r_1)\beta(1) & \psi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} \quad (1.47),$$

где функция $\Psi_1(r_1) = \Psi(1s)$.

Ψ_a имеет симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую. Полный спин системы равен нулю, поэтому это состояние принято называть синглетным.

Заполнение орбиталей электронами происходит в порядке возрастания их энергий согласно принципу Паули и каждая не пустая АО может быть занята либо одним, либо двумя (но не более) электронами, причем в последнем случае электроны обязательно имеют противоположные спины и называются спаренными. АО с одинаковыми квантовыми числами n и l заполняются так, чтобы суммарный спин электронов был максимален (правило Хунда); другими словами сначала заполняется максимальное число АО с разными m .

Для нейтральных атомов в основном состоянии последовательность заполнения АО следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d < 5p < 6s \sim 5d \sim 4f < 6p < 7s < \dots$$

Это ведет к так называемому *aufbau*-принципу, который служит обоснованием таблицы Менделеева. Следует подчеркнуть, что порядок заполнения орбиталей обусловлен не отношением их энергий, а требованием минимума полной энергии атома, которая отлична от суммы одноэлектронных энергий (см. выше). Здесь также играют роль спин-орбитальные и другие эффекты. Именно поэтому, в частности, 4s-АО заполняются электронами в атомах К и Са раньше, чем 3d АО.

В итоге электроны с одним и тем же значением главного квантового числа n образуют электронные слои (оболочки). Эти слои, в свою очередь, построены из подоболочек, заполненных электронами с одинаковым значением орбитального квантового числа l . Слои с $n=1,2,3, 4 \dots$ обозначают буквами К, L, М, N,...

1.8 Детерминант Слейтера

Итак, представление многоэлектронной волновой функции в виде детерминанта обеспечивает ее правильные антисимметричные свойства. Кроме того, электроны неразличимы и их перестановка не должна менять свойства системы. Перестановка электронов для детерминанта эквивалентна перестановке местами столбцов (строк), что лишь меняет знак детерминанта. Поскольку волновая функция в принципе определена с точностью до фазового множителя, перемена знака свойств системы не меняет. Приближенная многоэлектронная волновая функция, построенная из ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов, называется детерминантом Слейтера:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.48).$$

Детерминант Слейтера является единственной функцией, обеспечивающей антисимметричность волновой функции в орбитальном приближении. Следовательно, он дает только одно решение соответствующих одноэлектронных уравнений.

Хотя электроны неразличимы, в орбитальном приближении каждый электрон описывается "своей" волновой функцией. Системы, в которых все электроны спарены на орбиталях, называются системами с закрытыми (или замкнутыми) электронными оболочками. Для таких систем детерминант Слейтера состоит из дважды занятых электронами спин-орбиталей, число которых равно половине числа электронов. Системы с нечетным числом электронов называются системами с открытыми (незамкнутыми) оболочками.

1.9 Метод Хартри-Фока

Аппроксимация многоэлектронной волновой функции единственным детерминантом Слейтера (1.48) и использование приближения самосогласованного поля приводят к методу Хартри-Фока (ХФ). При этом исходное электронное уравнение Шредингера (1.20) путем довольно громоздких математических вычислений (см., например, М.Дьюар. Теория молекулярных орбиталей в органической химии) преобразуется в уравнения, где точный гамильтониан \hat{H} (1.20) заменен оператором Фока (фокианом):

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_a \left[\int |\chi_i(r_2)|^2 r_{12}^{-1} dr_2 - \int \chi_i^*(r_2) r_{12}^{-1} \chi_i(r_2) dr_2 \right] \quad (1.49)$$

(Здесь и далее мы используем принятую в квантовой химии атомную систему единиц:

множитель $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ опускается, $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$. Введение атомных единиц делает формулы менее громоздкими).

Различие между \mathbf{F} и \mathbf{H} состоит в том, что оператор кулоновского межэлектронного

взаимодействия $\sum \sum_{r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}}$ заменен оператором в квадратных скобках, описывающим взаимодействие каждого электрона со средним полем всех остальных электронов с учетом требований принципа Паули. Из условия минимума энергии $\langle \Psi | \mathbf{F} | \Psi \rangle$ возникает набор независимых уравнений для каждой одноэлектронной орбитали - уравнения Хартри-Фока:

$$\hat{H} \chi_i(x_1) = h_i(x_1) \chi_i(x_1) + \sum_{j=1}^N \left[2 \chi_i(x_1) \int |\chi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} dx_2 - \chi_j(x_1) \int \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_i(x_2) dx_2 \right] \quad 1.50$$

Энергия электрона, находящегося на орбитали χ_i , может быть получена умножением слева выражения (1.50) на χ_i и интегрированием по всему пространству:

$$\epsilon_i = h_i + \sum_{j=1}^N \left[J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right] \quad (1.51),$$

$$\text{где } J_{ij} = \int \chi_i^*(x_1) \chi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(x_2) \chi_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (1.52),$$

$$h_i = \int \chi_i^*(x_i) h_i \chi_j(x_i) dx_i \quad (1.53),$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) \chi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.54)$$

Одноэлектронный интеграл H_{ii} описывает энергию электрона на орбитали χ_i в поле ядра без остальных электронов.

Двухэлектронный кулоновский интеграл J_{ij} описывает энергии межэлектронного отталкивания при независимом движении электронов.

Двухэлектронный обменный интеграл K_{ij} отражает понижение энергии электронов с параллельными спинами на орбиталях χ_i и χ_j .

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

$$E = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (1.55)$$

Подчеркнем, что оператор Фока сам зависит от полного набора одноэлектронных волновых функций и его решение ищется самосогласованно. По этой причине метод ХФ иногда отождествляют с методом ССП. Поскольку, однако, общая стратегия самосогласования проявляется в квантовой химии во многих контекстах, название "метод Хартри-Фока" более точно.

Оператор Фока состоит из трех членов:

$$F(\mathbf{x}_1) = \sum_i^N h_i(\mathbf{x}_1) + \sum_i^N [J_i(\mathbf{x}_1) - K_i(\mathbf{x}_1)] \quad (1.56)$$

Здесь h_i - точный одноэлектронный оператор (1.22):

$$h_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.57)$$

J_i - кулоновский оператор:

$$J_i(\mathbf{x}_1) = \int |\chi_i(r_2)|^2 r_{12}^{-1} dr_2 \quad (1.58)$$

и K_i - нелокальный обменный оператор:

$$K_{ij}(\mathbf{x}_1) = \int \chi_i^*(r_2) r_{12}^{-1} \chi_j(r_2) dr_2 \quad (1.59)$$

Наличие обменного члена в методе ХФ эквивалентно введению поправки на корреляцию движения электронов, описываемых разными орбиталями. Другими словами, этим мы учитываем корреляцию между движением электронов с разными спинами (обменную корреляцию). Кулоновская корреляция, вызванная взаимным отталкиванием электронов, независимо от их спинов, в методе ХФ не учитывается: она является следствием приближения независимых частиц. Это - существенный недостаток метода и мы к нему еще вернемся. Кроме того, в противоположность точной волновой функции, однодетерминантная функция ХФ вследствие самосогласования не имеет сингулярности при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow 0$, следующей из (1.6).

Уравнения ХФ могут, в принципе, быть решены численно любым стандартным методом решения интегро-дифференциальных уравнений (например, методом Монте Карло, методом сетки и др.).

1.10 Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока

Многочастичная волновая функция любой системы должна быть антисимметричной и отвечать определенным проекциям N-электронных орбитального углового и спинового моментов. Она также будет собственной функцией оператора квадрата полного спина системы S^2 (см. таблицу), если она построена из пространственных спин-орбиталей, занятых парой электронов с противоположными спинами.

Таблица 1.5. Собственные значения спинового момента электронов в зависимости от спинового состояния

спиновое состояние	спин(ы)	собственное значение S^2	спиновое состояние	спин(ы)	собственное значение S^2
синглет	0	0	квартет	1.5	3.75
дуплет	0.5	0.71	квинтет	2	6.0
триплет	1	2.0	"N-тет"	(N-1)/2	s(s+1)

Пример. Энергия молекулы CH_3 – дуплет, вычисленная методом ОХФ, составляет -39.5548 а.е., $S^2 = 0.750$, а энергия НХФ -39.5590 а.е., $S^2 = 0.761$

Если волновая функция аппроксимируется единственным детерминантом Слейтера, состоящим из таких спин-орбиталей, метод называется ограниченными (по спину) методом Хартри-Фока (ОХФ или RHF). Если же требование быть собственной функцией S^2 на волновую функцию не накладывается, метод называется неограниченным методом ХФ (НХФ или UHF). Последний метод обеспечивает большую гибкость волновой функции и, как правило, применяется для систем с открытыми оболочками. Однако из-за снятия указанного фундаментального ограничения на электронную волновую функцию, ее смысл в НХФ часто дискуссионен. Например, в больших химических системах нередко получают НХФ-решения с собственными значениями S^2 , сильно отличными от истинных. Решения, которые показывают очень большое понижение энергии (и соответствующее увеличение значений S^2), когда симметрия по спину понижена, называется "НХФ-нестабильными". Такая нестабильность может рассматриваться как указание на несоответствие единственной однодетерминантной волновой функции. Однако свойства ОХФ-решения часто точны даже в присутствии очень большой НХФ-нестабильности.

1.11 Квантовохимическая трактовка решений уравнений Хартри-Фока

Хартри-фоковские энергии орбиталей ϵ_i имеют вполне определенный физический смысл. Если удалить с орбитали χ_i один электрон (ионизировать атом), изменение энергии системы можно приближенно записать как:

$$\Delta E \approx -\epsilon_i = -\left[h_i - \sum_j^N \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right)\right] \quad (1.60),$$

считая, что после удаления электрона система не перестроится (останется "замороженной"). Этот результат называется теоремой Купманса. Мы видим теперь, что орбитальные ХФ-энергии дают оценку потенциалов ионизации (ПИ) - энергий, которые необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов. По ПИ можно судить о прочности связи электрона данной орбитали с атомным остовом.

Как правило, когда говорят о ПИ, имеют ввиду энергию отрыва электрона с высшей занятой атомной орбитали (ВЗАО). При этом предполагается, что и исходный атом, и образовавшийся ион находятся в основных (невозбужденных) состояниях т.е. речь идет о ПИ_1 , или первом потенциале ионизации. Потенциалы ионизации ПИ_2 , ПИ_3 , ПИ_4 и т.д. отвечают дальнейшему последовательному отрыву электронов от ионов. Для атома с N

электронами $\text{ПИ}_1 < \text{ПИ}_2 < \text{ПИ}_3 < \text{ПИ}_4 \dots < \text{ПИ}_N$. Например, для атома углерода первые ПИ с 2p - ВЗАО и глубинной 2s - АО составляют соответственно 11.26 и 20 эВ. Зависимость ПИ от порядкового номера элемента имеет ярко выраженный периодический характер, что иллюстрирует рис.1.8.

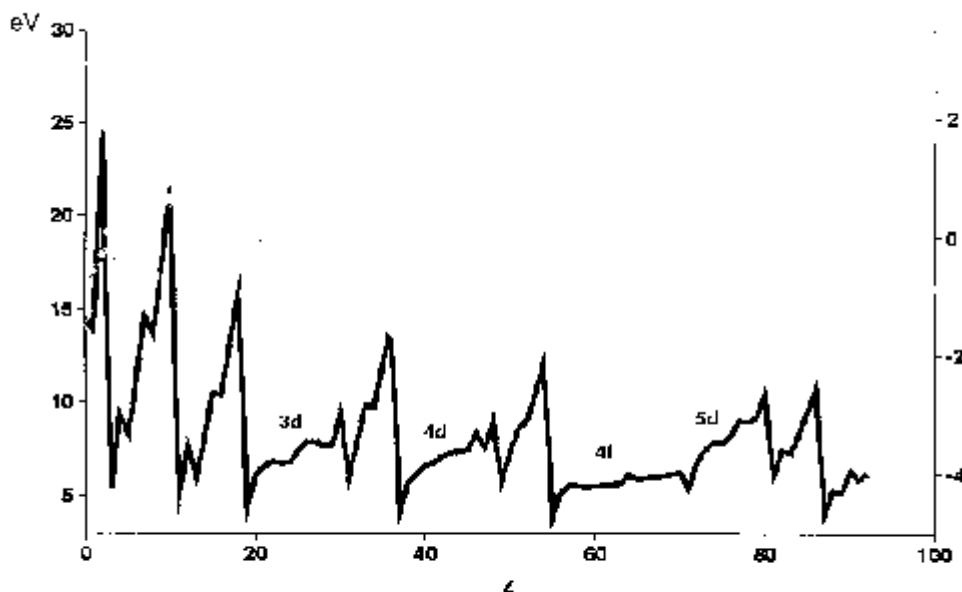


Рис. 6. Потенциалы ионизации элементов (экспериментальные данные).

В пределах периода ПИ возрастают, как правило, с увеличением атомного номера. Исключения связаны с устойчивостью замкнутых оболочек ($I_0 < I_N$; $I_{Mg} > I_{Al}$) с максимальной мультиплетностью.

Для экспериментального определения ПИ используют методы фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии. Различают вертикальный и адиабатический ПИ. Вертикальный ПИ отвечает переходу без изменения колебательного квантового числа (для молекул), причем и атом (молекула) и ион (молекулярный) находятся в основном колебательном и электронном состоянии, с колебательным квантовым числом, равным нулю (для молекул). Адиабатический ПИ включает энергию колебательного перехода из основного состояния исходной молекулы на первый колебательный уровень молекулярного иона. Очевидно, что величина адиабатического ПИ выше вертикального. Фотоэлектронные спектры имеют сложное строение, определяемое также энергией колебательных переходов.

Использование теоремы оправдано для молекул с жесткой структурой (для сопряженных углеводородов и др.), не изменяющих свою геометрию при ионизации. Более точно потенциал ионизации следует считать по разности ХФ энергий молекулы с замкнутой оболочкой и образующегося ион-радикала.

Для первого ПИ: $I_1 = E(N) - E(N-1)$.

Сродством к электрону A_x называют энергию, которая высвобождается при присоединении к системе одного электрона. Наибольшими значениями A_x обладают атомы галогенов. По аналогии со сказанным выше, $A_1 = E(N+1) - E(N)$, т.е. сродство к

электрону можно приближенно описать через энергию низшей свободной (виртуальной) АО.

1.12 Электронные конфигурации атомов с точки зрения квантовой химии

Однодетерминантная волновая функция, отвечающая определенным проекциям N -электронного орбитального L_z и спинowego S_z моментов, не обязательно является собственной функцией операторов квадрата полного орбитального L^2 и спинowego S^2 моментов атома. Тогда собственными функциями этих операторов являются линейные комбинации детерминантов Слейтера, отвечающие одним и тем же значениям квантовых

$$L = \sum_i^N l_i \quad S = \sum_i^N s_i$$

чисел полных орбитального и спинowego моментов в пределах некоторой электронной конфигурации. Под электронной конфигурацией атома понимают

определенное распределение электронов по оболочкам: $(nl)_1^{k_1}, (nl)_2^{k_2}, (nl)_3^{k_3}, \dots, (nl)_b^{k_b}$.

Каждая $(nl)_i$ оболочка представляет собой набор $2(2l_i+1)$ спин-орбиталей, из которых k_i

$$(\sum_i^b k_i = N)$$

заняты электронами и включены в детерминант Слейтера. Эти k_i спин-орбиталей можно выбрать для каждой $(nl)_i$ оболочки многими способами, число которых определяется комбинаторными правилами. Соответственно, каждой конфигурации соответствует определенное число однодетерминантных функций. Совокупность этих функций, характеризующаяся одними и теми же значениями квантовых чисел L и S , называется термом. Отдельные волновые функции терма отличаются квантовыми числами проекций этих моментов L_z и S_z . Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то все волновые функции терма отвечают одному и тому же $(2L+1)(2S+1)$ - кратно вырожденному энергетическому уровню атома. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет этот вырожденный уровень на так называемые уровни тонкой структуры. Энергия терма равна средневзвешенному значению энергий уровней тонкой структуры. Именно минимум этой энергии определяет порядок, в котором электроны заполняют атомные оболочки.

Отсюда следует, что понятие электронной конфигурации атома не является четким физическим понятием, а зависит от приближения, в котором рассматривается атомная электронная структура.

2. Квантовая химия молекул

2.1 Введение

Квантовая химия рассматривает молекулу как образование из точечных ядер и электронов с целочисленными массами и зарядами. Энергия молекулы имеет составляющие, связанные с кинетическими энергиями каждого электрона и ядра и попарными энергиями их кулоновских взаимодействий (Табл.2.1). Это должно быть надлежащим образом отражено в математическом формализме, описывающем строение и свойства молекул.

Табл. 2.1. Вклады в молекулярную энергию фтористого водорода HF
в равновесной геометрии

Составляющие энергии	Значение энергии (a.e.)	Вклад в полную энергию
Кинетическая T_z	99.85594	100%
N-e Притяжение $V_{эя}$	-250.58398	-251%
e-e Отталкивание +	45.49697	46%
Обмен		
N-N Отталкивание $V_{яя}$	5.22817	5%
Полная энергия	-100.00290	-100%

Основное уравнение молекулярной квантовой химии - независящее от времени нерелятивистское уравнение Шредингера:

$$\bullet \bullet \quad H\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (2.1)$$

Здесь H -молекулярный гамильтониан, E -полная энергия молекулы, $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ - молекулярная волновая функция, с помощью которой в принципе могут быть рассчитаны химические свойства молекулы. Символом $\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}$ обозначена совокупность координат всех электронов и ядер.

Нерелятивистский гамильтониан молекулы включает члены, описывающие все перечисленные выше вклады в энергию, и имеет вид

$$H = T_{\mathbf{x}}(\mathbf{R}) + T_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) + V_{\mathbf{x}\mathbf{x}}(\mathbf{R}) + V_{\mathbf{x}\mathbf{r}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\mathbf{r}\mathbf{r}}(\mathbf{r}) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_a^M \sum_b^M \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2).$$

Здесь i, j относятся к электронам и a, b - к ядрам, M_a и m - массы ядер и электронов, \mathbf{R} и \mathbf{r} - наборы ядерных и электронных координат, спин-орбитальным взаимодействием пренебрегаем. В дальнейшем изложении для простоты мы будем использовать атомную систему единиц, полагая $e=1$, $m=1$, \hbar

$=1$. Множитель $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ в этой системе не возникает.

2.2 Приближение Борна-Оппенгеймера

Из-за наличия электрон-ядерного взаимодействия $V_{эя}$, пренебречь которым нельзя (см. таблицу 2.1), гамильтониан (2.2) не разделяется на ядерную и

электронную части. Такое разделение может быть, однако, реализовано приближенно, если сделать зависимость электронной волновой функции $\psi_{\text{эл}}$ от ядерной конфигурации \mathbf{R} параметрической (приближение Борна-Оппенгеймера).

Для этого запишем молекулярную волновую функцию в виде произведения электронной и ядерной компонент $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\})$; заметим, что Ψ отлична от Ψ в (2.1). Соответствующее уравнение Шредингера имеет вид:

$$H\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (2.3)$$

а электронная волновая функция удовлетворяет электронному уравнению Шредингера вида:

$$H_{\text{эл}}\psi_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}\psi_{\text{эл}}, \quad (2.4)$$

$$\text{где } H_{\text{эл}} = T_{\text{эл}}(\mathbf{r}) + V_{\text{я}}(\mathbf{R}) + V_{\text{я}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\text{эл}}(\mathbf{r}) \quad (2.5).$$

Рассмотрим теперь члены, описывающие кинетические энергии электронов и ядер:

$$\nabla_i^2 \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) = \Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\})\nabla_i^2 \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (2.6a)$$

$$\begin{aligned} \nabla_a^2 \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) &= \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\nabla_a^2 \Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) + 2\nabla_a \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\nabla_a \Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) + \\ &+ \Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\})\nabla_a^2 \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \end{aligned} \quad (2.6b)$$

В жестких молекулах ядра лишь совершают малые колебания относительно равновесных положений, тогда как электроны делокализованы по всей молекуле. Это означает, что в стабильной молекуле $\psi_{\text{эл}}$ является медленно меняющейся функцией ядерных координат \mathbf{R} и ее первой и второй производной по этим координатам можно пренебречь. Отбрасывая соответствующие члены в (2.6 б) перепишем уравнение Шредингера (2.3) в виде:

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) - \frac{\hbar^2}{2M} \Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) \sum_i \nabla_i^2 \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) + \right. \\ & \left. + [V_{\text{я}}(\mathbf{R}) + V_{\text{я}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\text{эл}}(\mathbf{r})] \Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) \right\} = E\Psi_{\text{эл}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{яд}}(\{\mathbf{R}\}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Примем теперь во внимание (2.4) и (2.5) и запишем:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{эл}} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_{\text{яд}} + \Psi_{\text{яд}} E_{\text{эл}} \Psi_{\text{эл}} \right\} = E\Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{яд}} \quad (2.8)$$

Деля это уравнение на $\psi_{\text{эл}}$, получаем уравнение для определения $\psi_{\text{яд}}$:

$$(T_{\text{я}} + E_{\text{эл}})\Psi_{\text{яд}} = E\Psi_{\text{яд}} \quad (2.9).$$

Таким образом, электронная энергия $E_{эл}$, являющаяся суммой энергии движения электронов в поле фиксированных ядер и энергии ядерного взаимодействия, играет роль потенциальной энергии в уравнении Шредингера, описывающем движение ядер. Рассчитывая $E_{эл}$ для разных значений, получим потенциальную поверхность энергии, вдоль которой ядра движутся в энергетическом пространстве. Поэтому $E_{эл}$ называется адиабатическим потенциалом. Полная энергия молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера есть сумма $E = E_{эл} + T_{я}$, где $T_{я}$ есть колебательно-вращательная энергия ядер.

Обоснованность приближения Борна-Оппенгеймера обусловлена тем фактом, что отношение масс электрона и ядра не меньше, чем $1/1836$. Поэтому движение ядерной подсистемы происходит много медленнее, чем электронной и для большинства задач ядерную конфигурацию можно считать фиксированной. Ядерная конфигурация, которая становится в принятом приближении вполне определенным понятием, стабильна относительно малых колебаний ядер. Она характеризует молекулярную структуру. Такая картина несправедлива, однако, если энергия ядерных колебаний ниже, чем разность энергий основного и возбужденных электронных состояний. При этом возникают так называемые вибронные состояния, а адиабатический потенциал теряет свой ясный физический смысл. Следствием этого является, в частности, важный структурный эффект Яна-Теллера, который будет рассмотрен позже.

2.3 Метод Хартри-Фока для молекул

В рамках приближения Борна-Оппенгеймера для анализа электронного поведения молекул достаточно рассматривать только электронное уравнение Шредингера (2.4) для выбранной ядерной конфигурации. Получить его точное решение для многоэлектронной молекулы, а тем более для кристалла невозможно и для этой цели используются приближения, введенные в квантовой химии атома, и прежде всего - метод Хартри-Фока.

В методе Хартри-Фока для молекул детерминант Слейтера (1.48), являющийся приближением к N -электронной волновой функции молекулы, составляется из занятых электронами молекулярных орбиталей (МО) $\phi_i(x)$:

$$\Psi = (N)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.10).$$

Каждая МО описывает поведение одного электрона в поле остальных электронов и (в отличие от атома!) всех ядер системы. Ясно, что концепция МО тесно связана с теорией многоэлектронного атома. Подобно АО, МО зависит от координат лишь одного электрона (является одноэлектронной) и записывается в виде произведения пространственной $\phi_i(x)$ и спиновой $\eta(s)$ компонент: $\phi_i(x) = \phi_i(x)\eta(s)$. Каждая МО характеризуется своим значением энергии ϵ_i , которая

является собственным значением оператора Фока молекулы: электроны заполняют МО в порядке повышения энергии молекулы. Полная ХФ энергия молекулы с замкнутыми оболочками определяется соотношением, аналогичным выражению (1.55) в теории атома, а именно:

$$E = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.11).$$

Последний член здесь описывает электростатическую энергию отталкивания ядер. Остальные члены имеют тот же смысл, что и в теории атома.

В минимизации энергии участвуют только занятые электронами МО, следовательно лишь они являются найденными физически обоснованно. Однако метод ХФ дает и характеристики свободных МО, которые соответствуют возбужденным энергетическим уровням молекулы лишь с большой ошибкой (около 100%). Такие МО называются виртуальными; применять их для трактовки спектроскопических данных следует с осторожностью – для этого существуют другие методы (см. ниже).

В дополнение к ХФ энергии, для оптимизации геометрии молекулы (если она известна лишь приближенно) и определения частот гармонических колебаний ядер, вычисляются первые и вторые производные полной энергии относительно ядерных координат. Раньше производные рассчитывали методом конечных разностей; сейчас это делают непосредственным аналитическим дифференцированием выражения (2.11), что точнее. Минимум полной энергии соответствует наилучшей геометрии молекулы, а диагонализация матрицы вторых производных, являющихся силовыми постоянными молекулы, дает частоты нормальных колебаний. Кроме того, стационарные точки энергетической потенциальной поверхности (точки, где первые производные энергии по ядерным координатам обращаются в нуль) могут быть минимумом, максимумом или седловой точкой. Анализируя расположение и типы точек, можно охарактеризовать превращения молекул в ходе химических реакций. Мы вернемся далее к этой важной проблеме.

Полную сводку соответствующих аналитических формул можно найти в книге Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J.D. Goddard, H.F. Schaffer III. *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory*. Oxford Univ. Press, N-Y, 1994. -471p.

2.4. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана.

Уравнения Хартри-Фока для молекул можно, в принципе, решить численно, получив МО в виде таблиц. Извлечение, однако, химической информации из МО, представленных таким образом - нелегкая задача. Существует простое и мощное приближение, позволяющее существенно упростить как решение уравнений ХФ, так и интерпретацию результатов. Суть его в следующем.

Двигаясь по молекуле, каждый электрон попадает под преимущественное влияние поля ядра, вблизи которого электрон находится в данный момент. Это означает, что его МО вблизи этого ядра должна быть близкой к соответствующей АО. Поэтому каждую МО можно представить как линейную комбинацию всех АО системы:

$$\Phi_{\text{м}} = \sum c_{\mu} \chi_{\mu} \quad (2.12).$$

Коэффициенты разложения c_{μ} определяют “вес” каждой АО в МО; ясно, что одна и та же АО входит в разные МО с разными весами, т.е. эти коэффициенты различны для каждой МО.

Представление (2.12) очень удобно для применения вариационного метода. Применяя его с учетом ортонормированности МО, из условия минимума энергии получают уравнения ХФ в виде:

$$\sum_{\nu=1}^N c_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.13).$$

Элементы матрицы Фока в приближении МО ЛКАО имеют вид:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (2.14),$$

где

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) h \chi_{\nu}(1) dV_1 \quad (2.15)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \quad (2.16),$$

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \quad (2.17),$$

а S_{ij} – матрица интегралов перекрывания между АО χ_{μ} и χ_{ν} , а E_{μ} – одно из решений секулярного уравнения

$$| F_{\mu\nu} - E_{\mu} S_{\mu\nu} | = 0 \quad (2.18).$$

Уравнения (2.13) называются уравнениями Рутана.

Уравнения Рутана можно переписать в матричном виде:

$$F C = S C E, \quad (2.19)$$

который путем унитарных преобразований $F^+ = S^{-1/2} F S^{-1/2}$ и $C^+ = S^{-1/2} C$ сводится к стандартной задаче на собственные значения.

$$F^+ C^+ = E C^+. \quad (2.20)$$

Введем теперь матрицу P с элементами

$$P_{\mu\nu} = \sum_j c_{\mu j} c_{\nu j} \quad (2.21)$$

(суммирование ведется по занятым МО). Она называется матрицей зарядов-порядков связей или матрицей плотности; смысл этого названия будет объяснен позже. Эта матрица играет важную роль в теории химической связи, поскольку описывает распределение электронной плотности по молекуле.

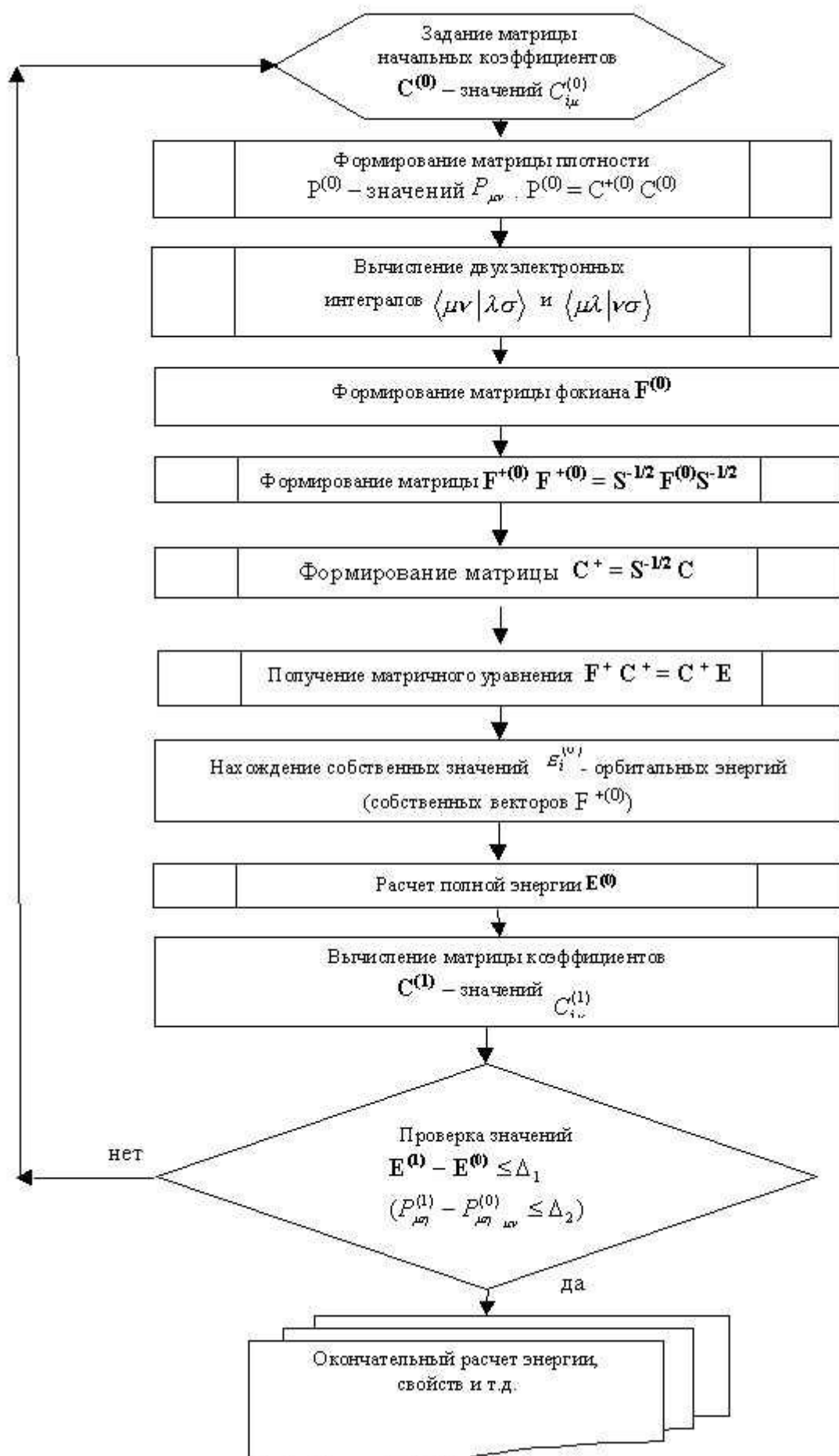
Энергия молекулы с закрытыми оболочками в терминах введенных обозначений записывается следующим образом:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad (2.22).$$

Решение уравнений Рутана осуществляется таким же итерационным методом ССП, как и в случае атома. Блок-схема вычислительного процесса представлена на рис.

2.1.

Рис. 2.1 Блок-схема вычислительного процесса Рутана.



Двухэлектронные кулоновский ($\mu\lambda|\lambda\sigma$) и обменный ($\mu\lambda|\lambda\sigma$) интегралы по АО (или по базисным функциям - см. ниже) являются причиной большинства практических проблем в случае, когда расчет проводится из первых принципов. Число их без учета симметрии равно $\approx N^4/8$, где N - число АО, т.е. очень велико (для сравнения: число одноэлектронных интегралов $\chi_\mu \chi_\nu$ равно $\approx N^2/2$ – см. табл. 2.2). Таким образом, вычисление этих интегралов и их запоминание в памяти компьютера представляет собой отдельную проблему, особенно, если учесть, что все четыре орбитали $\chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\lambda$ и χ_σ в общем случае центрированы на разных ядрах. Отсюда ясно, сколь важен для эффективного вычислительного процесса выбор аналитического вида функций, по которым вычисляются интегралы. В так называемых прямых ССП методах (доступных при наличии суперкомпьютеров), эти интегралы не запоминаются, а вычисляются в каждой итерации. При этом малыми по величине интегралами часто пренебрегают, что увеличивает риск ошибки, ибо число их велико, а знаки одинаковы (положительны).

Таблица 2.2 Общее число одноэлектронных и двухэлектронных интегралов в зависимости от базиса

Молекула	Базис		Одноэлектронные интегралы	Двухэлектронные интегралы	Общее число интегралов
	N	тип АО			
H ₂	2	1s	3	6	9
CH ₄	9	1s-, 2s-, 2p- АО углерода, 1s-АО водорода	45	1035	1080
Бензол C ₆ H ₆	36	1s-, 2s-, 2p-АО углерода, 1s-АО водорода	666	222111	222777

Волновая функция и энергии, получаемые с помощью метода Рутана (и с помощью метода Хартри-Фока вообще), инвариантны относительно ортогонального преобразования занятых электронами спин-орбиталей. Это означает, в частности, что если вместо АО для построения МО (2.12) будут использованы их линейные комбинации, полученные с помощью ортогональных преобразований, то одновременно и согласовано изменятся как все одно- и двухэлектронные интегралы, так и матрица **P**. Волновая функция (2.10) и энергия системы (2.22) при этом останутся прежними. Это очень важное свойство метода: используя его всегда можно облегчить концептуальную химическую трактовку результатов, например, перейти к локализованным МО,

описывающим электроны связи и неподеленные электронные пары, гибридизованным АО, и т.д.

Ортогональным преобразованием называется преобразование, которое не меняет длин векторов и углов между ними и переводит один ортонормированный базис в другой ортонормированный. Матрица ортогонального преобразования T обладает свойствами: $TT' = I$, $\det T = \pm 1$.

Введение приближения МО ЛКАО ограничивает точность метода ХФ лишь постольку, поскольку конечное число АО реально включается в расчеты. В принципе, чтобы воспроизвести точное ХФ решение, потребовалось бы использовать бесконечное число функций в разложении (2.12) – этот случай известен как хартри-фоковский предел.

Приведем несколько примеров исследования свойств молекул неэмпирическим методом Хартри-Фока.

Таблица 2.3. Длины связи (А) и углы (град.) для циклофосфорамиды

связь	Рентгеновский Эксперимент	Расчет HF/6-31G*
P=O	1.47	1.46
P-O	1.58	1.59
P-N	1.63 (экзоциклическая) 1.63 (эндоциклическая)	1.65 (экзоциклическая) 1.67 (эндоциклическая)
C-Cl	1.78, 1.79	1.79, 1.80
- C-N-C	117.0	117.7
- P-N-C	121.0 (экзоциклическая) 122.0 (эндоциклическая)	119.7 (экзоциклическая) 122.4 (эндоциклическая)

Таблица 2.4. Энергии (ккал/моль) вращательные барьеры

молекула	STO-3G //STO-3G	3-21G //3-21G	6-31G* //6-31G**	эксперимент
BH ₃ -NH ₃	2.1	1.9	1.9	3.1

CH ₃ -CH ₃	2.9	2.7	3.0	2.9
CH ₃ -NH ₂	2.8	2.0	2.4	2.0
CH ₃ -OH	2.0	1.5	1.4	1.1
CH ₃ -SiH ₃	1.3	1.1	1.4	1.7
CH ₃ -PH ₂	1.9	1.7	2.0	2.0
CH ₃ -SH	1.5	1.1	1.4	1.3
Цис-НО-ОН	9.1	11.7	9.2	7.0
Цис-НС-SH	6.1	5.7	8.5	6.8

После символа // базис, с которым была оптимизирована геометрия.

Таблица 2.5. Энергии (ккал/моль) реакций изомеризации

Формула	Реакция	HF/6-31G* // 3-21G	Эксперимент
HCN	Цианид водорода → изоцианид водорода	12.4	14.5
CH ₂ O	Формальдегид → гидроксиметилен	52.6	54.9
CH ₃ NO	Формамид → нитрозометан	65.3	62.4
C ₂ H ₃ N	Ацетонитрил → метил изоцианид	20.8	20.9
C ₂ H ₄ O			

2.5 Ограничения метода ХФ

В ряде молекулярных задач, решаемых методом ХФ, проявляется так называемая "дилемма симметрии". Дело в том, что из-за нелинейности уравнений ХФ среди решений всегда имеются такие, симметрия которых отличается от симметрии ядерной конфигурации молекулы. Класс однодетерминантных функций, обладающих надлежащей симметрией, всегда уже, чем при отсутствии симметричных ограничений. Последние же дают более низкое значение энергии из-за дополнительной вариационной свободы. Таким образом, в вариационной процедуре возникает дилемма: что лучше - более низкая энергия или правильная симметрия орбиталей? Пример: Для правильного шестиугольника Н₆ при больших расстояниях между атомами

существуют решения, обладающие симметрией относительно 3-го, а не 6-го порядка. Такая же ситуация встречается в полиенах.

Метод ХФ также непригоден для расчета энергии Ферми в металлах.

2.5 Ограничения метода ХФ

В ряде молекулярных задач, решаемых методом ХФ, проявляется так называемая "дилемма симметрии". Дело в том, что из-за нелинейности уравнений ХФ среди решений всегда имеются такие, симметрия которых отличается от симметрии ядерной конфигурации молекулы. Класс однодетерминантных функций, обладающих надлежащей симметрией, всегда уже, чем при отсутствии симметричных ограничений. Последние же дают более низкое значение энергии из-за дополнительной вариационной свободы. Таким образом, в вариационной процедуре возникает дилемма: что лучше - более низкая энергия или правильная симметрия орбиталей? Пример: Для правильного шестиугольника H_6 при больших расстояниях между атомами существуют решения, обладающие симметрией относительно 3-го, а не 6-го порядка. Такая же ситуация встречается в полиенах.

Метод ХФ также непригоден для расчета энергии Ферми в металлах.

2.7 Метод конфигурационного взаимодействия

Разложение волновой функции N -электронной молекулы по N -электрон-ным антисимметричным волновым функциям является ясным и естественным приемом. В методе конфигурационного взаимодействия (КВ или CI), много-электронная волновая функция раскладывается по детерминантам Слейтера, описывающим систему во всех возможных электронных конфигурациях, учитывающих возможные возбуждения электрона с занятой на различные незанятые (виртуальные) орбитали Хартри-Фока. Это означает, что каждый такой детерминант строится из спин-орбиталей, отвечающих основному или одному из возбужденных одноэлектронных состояний. Полная КВ волновая функция, учитывающая все возможные электронные возбуждения, имеет вид

$$\Psi_{KB} = \sum a_k \Psi_k \quad (2.23)$$

и ищется вариационным путем. При этом спин-орбитали в каждом слейтеровском детерминанте остаются неизменными, что предполагает их предварительный расчет по методу ХФ, а варьируются коэффициенты a_k . Полный метод КВ может дать, в принципе, точное решение электронного уравнения Шредингера в пределах данного базисного набора, но это реализуемо только для маленьких молекул, использующих не слишком большой базис: даже в этом случае число возбужденных конфигураций очень велико. Для больших молекул и базисов МВ - разложение на практике ограничено: в него включают конфигурации, отвечающие возбуждению лишь некоторого числа электронов. Наиболее часто используется учет однократно- и

двукратновозбужденных электронных конфигураций, что уже позволяет учесть около 95% корреляционной энергии, понижая энергию системы на 2-3 эВ. Это позволяет, в частности, получить правильное описание процесса диссоциации молекулы F_2 (рис.2.2).

Преимущество метода КВ в том, что он применим к описанию возбужденных состояний, систем с открытыми оболочками и неравновесных систем

(например, диссоциирующих молекул), фотохимических реакций. Метод КВ, однако, не слишком удобен: реализация полноконфигурационного метода невозможна; сходимость разложения низкая, при этом приходится учитывать порядка $10^4 - 10^6$ конфигураций, каждая из которых дает вклад в энергию основного состояния лишь 10^{-3} эВ; число интегралов, подлежащих вычислению, (матричных элементов гамильтониана между конфигурациями Ψ_0 и Ψ_k) велико. Кроме этого, расчет энергии двух молекул на большом расстоянии дает результаты, отличные от суммы их энергий, рассчитанных порознь из-за различий в выборе возбужденных конфигураций фрагментов.

2.8 Метод многоконфигурационного взаимодействия. Теорема Бриллюэна

Методом многоконфигурационного взаимодействия (МКВ или МС) называется вариационный подход, в котором ХФ АО самосогласованно оптимизируются одновременно с коэффициентами a_k в (2.23), при этом используется все активное пространство функций. Это дает хорошее приближение для многоэлектронной волновой функции, хотя выбор базиса и активного пространства функций не являются рутинными, снижая тем самым общность подхода. Приходится отбирать конфигурации, включаемые в расчет, что превращается в отдельную задачу. Важную роль при этом играет теорема Бриллюэна, позволяющая снизить число вычисляемых матричных элементов гамильтониана между конфигурациями Ψ_0 и Ψ_k . Она гласит: матричные элементы гамильтониана между основной Ψ_0 и однократно-возбужденной Ψ_1 конфигурациями равны нулю.

2.9 Теория возмущений

Теория возмущений является мощным приемом при решении многих квантовохимических проблем. Она использует тот факт, что в ряде задач фигурируют разные по порядку величины и, отбрасывая малые величины, задачу можно сильно упростить. Тогда гамильтониан \mathbf{H} можно представить в виде суммы гамильтониана более простой "невозмущенной" системы \mathbf{H}_0 и малого возмущения \mathbf{H}' :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' . \quad (2.24)$$

Уравнение Шредингера имеет вид

$$\mathbf{H} \Psi = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}') \Psi = E \Psi . \quad (2.25)$$

Предполагается, что уравнение Шредингера для \mathbf{H}_0 (т.е. для более простой системы) решено, т.е. известны все собственные функции $\{\Psi_0\}$ и энергии $\{E_0\}$. Чтобы найти поправки, связанные с возмущением, представим Ψ_1 в виде разложения по ортонормированным невозмущенным функциям Ψ_0 :

$$\Psi_1 = \sum_m c_m \Psi_{m,0} \quad (2.26)$$

и его подставим в (2.25):

$$\sum_m c_m (H_0 + H') \Psi_{m,0} = \sum_m c_m E \Psi_{m,0} \quad (2.27)$$

Домножим обе части полученного уравнения на $\Psi_{k,0}^*$ и проинтегрируем. Учитывая ортонормированность функций $\Psi_{m,0}$ имеем:

$$(E - E_{0,k})c_k = \sum_m c_m \int \Psi_{k,0} H' \Psi_{m,0} dx, \quad (2.28)$$

Разложим теперь энергию E и коэффициенты c_m в степенные ряды:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (2.29)$$

$$c_m = c_{m,0} + c_{m,1} + c_{m,2} + \dots$$

Величины с индексом "1" имеют тот же порядок малости, что и возмущение H' , с индексом "2" - второго порядку малости и т.д. Найдем поправки к n -му собственному значению и собственной функции, для чего положим $c_n = 1$, $c_m = 0$, $m \neq n$. Поправка первого порядка получается, если подставить $E = E_0 + E_1$ и $c_m = c_{m,0} + c_{m,1}$ в (2.28). При $k=n$ имеем:

$$E_{n,1} = H'_{nn} = \int \Psi_{n,0} H' \Psi_{n,0} dx, \quad (2.30)$$

т.е. поправка к энергии первого порядка $E_{n,1} = H'_{nn}$ определяется через невозмущенные волновые функции и матричный элемент оператора возмущения.

При $k \neq n$

$$c_{k,1} = H'_{kn} / (E_{n,0} - E_{k,0}), \quad k \neq n. \quad (2.31)$$

Коэффициент c_n должен быть выбран так, чтобы функция $\Psi_n = \Psi_{n,0} + \Psi_{n,1}$ была нормирована с точностью до членов 1-го порядка, для чего следует положить $c_{n,1} = 0$. Тогда поправка 1-го порядка к волновой функции равна

$$\Psi_{n,1} = \sum'_m [H'_{mn} / (E_{n,0} - E_{m,0})] \Psi_{m,0} \quad (n \neq m) \quad (2.32)$$

Отсюда хорошо видно условие применимости теории возмущений:

$$H'_{mn} \ll |E_{n,0} - E_{m,0}|, \quad (2.33)$$

т.е. матричные элементы возмущения должны быть меньше, чем разность энергий невозмущенных электронных уровней. Аналогичным образом находят поправки второго порядка:

$$E_{n,2} = \sum_m \left| H'_{kn} \right|^2 / (E_{n,0} - E_{m,0}), \quad (2.34)$$

$$\Psi_{n,1} = \sum_m \sum_k \{ [H'_{mn} H'_{kn} / (E_{n,0} - E_{m,0})(E_{n,0} - E_{k,0})] - \\ \{ H'_{km} H'_{kn} / (E_{n,0} - E_{k,0})^2 \} \Psi_{n,0} \quad (n \neq m, k \neq n) \quad (2.35)$$

Поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна, поскольку значение $E_{n,0}$ согласно вариационному принципу минимально. Приведенные результаты получены для дискретного спектра значений энергии. Их, однако, можно обобщить и на непрерывный спектр. Таким образом, теория возмущений применима к широкому кругу вопросов. Многочастичная теория возмущений дает подход к описанию электронной корреляции. В этом подходе разница между точным гамильтонианом \mathbf{H} и гамильтонианом нулевого порядка \mathbf{H}_0 рассматривается как возмущение:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' = \mathbf{H}_{\text{ХФ}} + \mathbf{H}'. \quad (2.36)$$

Вычисление среднего значения энергии для точного гамильтониана с волновой функцией вида (2.36) ведет к той же иерархии уравнений для волновой функции и энергии, что описана выше. Поправки могут быть сделаны в любом порядке энергии и волновой функции. Если \mathbf{H}_0 - оператор Фока, мы приходим к теории возмущений Меллера-Плессета (MPPT), где самая низкая отличная от нуля поправка к энергии ХФ имеет второй порядок (MP2). MP2-приближение довольно надежно, не имеет недостатков метода КВ и по времени расчета близко к методу ХФ. Поэтому здесь допустимо использование довольно широкого базиса (6-31G* или шире – см. ниже) с включением поляризационных и диффузных функций. Более высокие уровни MP теории возмущений уже сложны и требуют большого компьютерного времени. Например, MP2 расчет энергии молекулы пентана C_5H_{12} в базисе 6-31G+d (99 базисных функций) требует в 4 раза больше времени, чем расчет по методу ХФ; MP4 требует уже в 90 раз больше времени. Конечно, сходимость MP - разложения может сильно меняться от молекулы к молекуле. Недостатки: теория возмущений MP дает невариационное решение, а потому полученное значение $E_{\text{корреляц.}}$ может оказаться завышенным.

2.10 Метод валентных связей

Метод валентных связей (ВС) исторически является первым квантово-химическим методом: именно в его рамках Гайтлер и Лондон рассчитали в 1927 г. молекулу водорода. В этом методе учитывают, что атомы в молекулах сохраняют во многом свою индивидуальность, а эффект химической связи рассматривается как возмущение, приводящее к обмену электронами и их спариванию в соответствии с требованием принципа Паули. Поэтому

многоэлектронная волновая функция Ψ строится как линейная комбинация линейно-независимых антисимметризованных произведений наборов АО со спиновыми частями, выбранными по специальным правилам:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i^{BC} \quad (2.37)$$

Каждая функция Ψ_i^{BC} соответствует набору атомов в определенных электронных конфигурациях и называется валентной структурой (ВС). Параметры орбиталей в ВС и их веса c_i определяются с помощью вариационного принципа. Электронное строение и свойства системы, таким образом, представляются в методе ВС как среднее по различным ВС, число которых может быть очень велико (иногда, впрочем, для хорошего описания достаточно несколько ВС). На первых стадиях развития квантовой химии эта взвешенная суперпозиция валентных структур получила название резонансный гибрид, а сами ВС называются резонансными (или каноническими). Ни одна из резонансных структур не отвечает реально существующему состоянию молекулы - только их суперпозиция! Разложение на ВС - не более чем математический прием.

Метод ВС близок по духу методу КВ. Отличие состоит в том, что в методе ВС исходными "строительными блоками" многоэлектронных функций являются АО всех атомов, тогда как в методе КВ - МО. То обстоятельство, что ВС строятся из АО, отвечающих определенным электронным конфигурациям атомов, привело к понятию валентного состояния атома. Оно определяется как электронная конфигурация, "подготовленная" для вступления атома в химическую связь в том или ином соединении с минимальным изменением энергии. При этом часть валентных электронов оказывается неспаренными и волновая функция атома не отвечает определенным значениям операторов L^2 , L_z , S^2 , S_z . Это означает, валентное состояние не есть стационарное или некоторое возбужденное состояние, а значит оно не будет спектроскопически наблюдаемым.

2.11 Точность учета электронной корреляции

Совершенствуя учет электронной корреляции и увеличивая размер и гибкость базисного набора, можно систематически улучшать квантовохимические результаты, приближаясь, в принципе, к точному ответу. Величины синглет-триплетного расщепления уровней метилена для разных методов и базисных наборов даны в таблице 2.8 (экспериментальное значение - 9.2 ккал/моль).

Таблица 2.8. Расчетные значения синглет-триплетного расщепления уровней метилена (ккал/моль), полученные разными методами в разных базисных наборах

Метод/	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311	6-311	6-311++
--------	-------	--------	---------	-------	-------	---------

базис				G**	++G**	(3df,2pd)
НХФ	33.9	27.6	27.6	26.0	25.5	24.7
ОХФ	36.8	30.9	30.9	29.3	28.8	28.1
MP2	28.7	20.8	20.1	18.0	17.4	15.0
MP3	26.4	18.3	17.5	15.3	14.8	12.6
MP4D	25.3	17.1	16.3	14.1	13.5	11.3
MP4DQ	25.4	17.3	16.6	14.4	13.9	11.8
MP4SDTQ	25.2	17.0	16.2	14.1	13.5	11.4

В тоже время, расчетные значения длин связей и валентных углов лишь слабо зависят от корреляционных эффектов (табл. 2.9).

Таблица 2.9. Ошибки в длинах связей и валентных углах, рассчитанных разными методами в DZP базисе (в сравнении с экспериментом)

Молекула	Связь/метод	HF	MP2	MP4
		Ошибка в длине связи (А)		
H ₂ O	O-H	-0.006	0.005	0.005
NH ₃	N-H	-0.011	0.002	0.004
CH ₄	C-H	-0.001	0.003	0.006
C ₂ H ₂	C-H	-0.002	0.006	0.008
	C-C	-0.012	0.024	0.025
CH ₂ O	C-H	-0.005	0.003	0.008
	C=O	-0.015	0.022	0.023
HCN	C-H	-0.003	0.004	0.006
	C-N	-0.017	0.032	0.030
HCN	N-H	-0.008	0.007	0.007
	C-N	-0.010	0.025	0.031
CO ₂	C-O	-0.015	0.022	0.028
Средняя ошибка		-0.009	0.013	0.015
		Ошибка в валентном угле (град.)		
H ₂ O	H-O-H	2.1	-0.1	0.0
NH ₃	H-N-H	1.5	0.0	-0.3
CH ₂ O	H-C-O	-0.3	-0.2	-0.6
Средняя ошибка		1.3	-0.1	-0.3

2.12. Расчет энергии диссоциации химических связей

Энергией диссоциации химической связи называется энергия, необходимая для разрыва молекулы в том месте, где была связь. При расчете этой величины необходимо корректно описать весьма малые изменения в волновых функциях фрагментов, на которые диссоциировала молекула, например, слабые возмущения АО атомов, далеких от разорванной связи, или переход от системы с закрытыми оболочками к системам с открытыми оболочками (пример - диссоциация молекулы водорода). Учет этих слабых возмущений эквивалентен учету электронной корреляции путем включения в расчет возбужденных электронных конфигураций. Таблица 2.10 дает представление о вкладах различных возбужденных электронных конфигураций в энергии диссоциации различных молекул.

Таблица 2.10. Энергии диссоциации (ккал/моль) некоторых молекул, рассчитанные различными методами *

Реакция	HF/6-31FG** //HF6-31G*	MP2/6-31G** //MP2/6-31G*	MP3/6-31G** //MP3/6-31G*	MP4/6-31G** //MP4/6-31G*	Экспер.
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^* + \text{H}^*$	85	101	105	106	109
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^* + \text{H}^*$	32	45	48	49	58
$\text{BeH} \rightarrow \text{Be}^* + \text{H}^*$	52	52	49	47	50,56
$\text{BH} \rightarrow \text{B}^* + \text{H}^*$	62	77	79	80	82
$\text{NH} \rightarrow \text{N}^* + \text{H}^*$	50	71	72	73	79, <85
$\text{OH}^* \rightarrow \text{O} + \text{H}^*$	67	96	96	96	107
$\text{FH} \rightarrow \text{F}^* + \text{H}^*$	93	131	127	128	141
$\text{NH}_2^* \rightarrow \text{NH} + \text{H}^*$	65	90	90	90	102
$\text{OH}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^*$	86	119	115	116	126
$\text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}^*$	88	110	112	112	117
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^* + \text{H}^*$	83	110	108	109	116
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}^*$	87	109	110	110	113

2.13. Иерархия методов квантовой химии

В принципе, приближенное решение электронного уравнения Шредингера для молекулы может быть получено методом Хартри-Фока или одним из методов, учитывающих электронную корреляцию, на основе физических и математических законов. Для этого необходимо знать лишь фундаментальные физические константы и число и сорт атомных ядер. Однако это недопустимо

сложный путь для массовых расчетов и на практике поступают иначе. Прежде всего, используя приближение Борна-Оппенгеймера, задают структуру молекулы в виде координат ядер. Затем, как правило, прибегают к приближению МО ЛКАО и выбирают аналитические функции, которыми будут аппроксимироваться АО. Эти функции называются базисными (или просто базисом). Этим “внешняя” информация ограничивается и далее проводится строгий самосогласованный расчет с вычислением всех необходимых интегралов (если возможно - с учетом симметрии молекулы). Такой способ вычисления МО называется неэмпирическим или *ab initio*, т.е. из первых принципов.

Степень строгости ССП-расчета, а точнее - его сложности, может быть различной: в вычисления с разной степенью полноты можно включить возбужденные электронные конфигурации, а можно ограничиться и методом Хартри-Фока (т.е. однодетерминантным приближением). Число базисных функций, используемых при неэмпирическом расчете, также может быть различным. Все определяется целью расчета и имеющимися компьютерами. Иерархию квантовохимических методов в концентрированной форме иллюстрирует рис.2.3. Ясно, что чем более высокого уровня расчет, тем более точные результаты могут быть получены с его помощью. Следует, однако, четко сказать, что для многих целей достаточно ограничиться весьма умеренным уровнем расчета. Более того, в случаях, когда исследуются ряды соединений и важны лишь относительные, а не абсолютные значения энергии и других характеристик, можно не вычислять интегралы, возникающие в схеме расчета, а оценивать их значения на основании экспериментальной информации. При этом оказывается, что значительную часть интегралов, считая их малыми, можно приравнять нулю, соответствующим образом эффективно изменив величины параметров. Такие методы называются полуэмпирическими: они значительно проще и быстрее неэмпирических методов, а подчас дают и лучшие результаты. Следует понимать, что это достигается за счет удачной параметризации и одновременно определяет основной недостаток полуэмпирических методов - их слабую переносимость от одного класса соединений к другому.

Имеется большое количество квантовохимических программ, реализующих те или иные расчетные методы. Наиболее полное их собрание существует в Фонде Квантовохимических Программ при химическом факультете Университета Индиана (США), где их можно и приобрести. Список программ может быть найден в Интернет по адресу: www.qcpe5.chem.indiana.edu/qcpe.html

2.14 Неэмпирическая квантовая химия

-

Неэмпирический метод Хартри-Фока и его расширение за счет различных способов учета электронной корреляции реализован в нескольких компьютерных программах, нашедших повсеместное распространение. Это прежде всего программы GAUSSIAN, GAMESS и CADPAC. Они

ориентированы на работу с мощными современными UNIX- станциями, хотя имеются и версии для IBM-совместимых компьютеров. Практическое проведение расчетов по этим программам несложно и проводится в диалоговом режиме. Необходимо указать метод расчета, задать координаты ядер молекулы (это обычно делается с помо

-

-

—

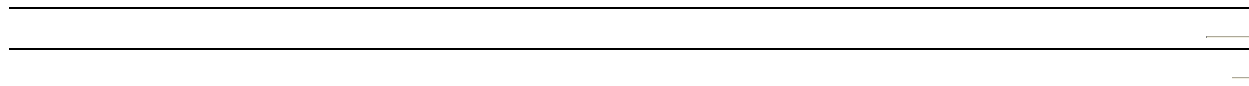


Рис.2.3. Иерархия методов квантовой химии

щью так называемой Z-матрицы) и число электронов, а также выбрать базис, в котором будет произведен расчет. Последнее играет важное значение: результаты, время, а также стоимость расчета зависят от выбранного базиса (мы продемонстрируем это ниже).

2.15 Базисные функции для неэмпирических расчетов

2.15.1 Вид аналитических базисных функций

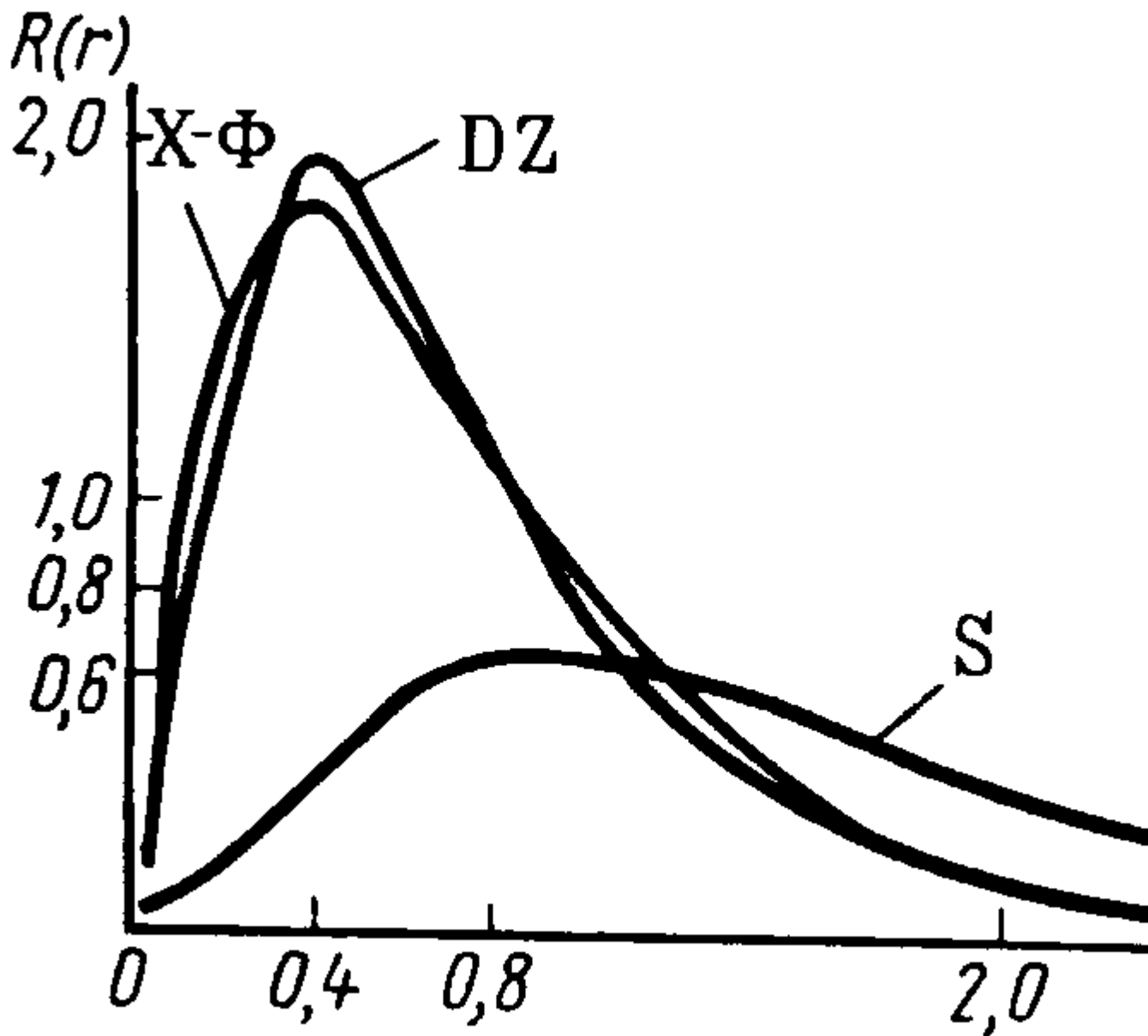
Приближение МО ЛКАО состоит в аппроксимации МО суммой АО, центрированных на каждом ядре (2.12). АО есть решения уравнений Хартри-Фока для атома, то есть одноэлектронные атомные волновые функции, рассчитанные для среднего потенциала других электронов и ядра. Использование аналитических АО позволяет значительно упростить вычисления. Угловые части АО хорошо известны - это угловые гармоники. Рассмотрим теперь аналитические приближения к радиальным частям АО: именно они обычно называются базисом. В принципе, в качестве базисного набора функций можно использовать любые функции, которые в достаточной степени охватывают пространство электронного распределения. Очевидный выбор - приближение к радиальной составляющей точной водородоподобной АО, известное как орбиталь слейтеровского типа (STO или ОСТ). ОСТ отвечают потенциалу центрального поля

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + [n(n-1) - l(l+1)]/2r^2 \quad (2.38)$$

и удовлетворяют асимптотическому поведению как вблизи ядра, так и на больших расстояниях от него. При $l = -1$ ОСТ переходит в АО водородоподобного атома с $Z=n$, поэтому ОСТ обеспечивают правильное поведение АО. В сферических координатах r, θ, φ ОСТ имеют вид:

$$\psi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = N r^{\zeta-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.39)$$

где N – нормировочный множитель, ζ – орбитальная экспонента, Y_{lm} – сферическая гармоника, n, l , и m – квантовые числа: главное, орбитальное, и магнитное соответственно. ОСТ с $l > 1$ являются безузловыми; ОСТ с одинаковыми l ,



но разными n , неортогональны.

К сожалению, ОСТ не подходят для быстрых вычислений необходимых двухцентровых кулоновских и обменных интегралов. Вычисление этих интегралов очень упрощается при использовании в качестве базисных функций орбиталей гауссового типа (GTO или ОГТ), поскольку эти функции обладают следующим важным свойством: произведение двух гауссиан, центрированных в точках $A(A_x, A_y, A_z)$ и $B(B_x, B_y, B_z)$, есть гауссиан, центрированный в точке $P = (\alpha_1 A + \alpha_2 B) / (\alpha_1 + \alpha_2)$, лежащей на линии AB :

$$\exp(-\alpha_1 r_A^2) \exp(-\alpha_2 r_B^2) = \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2) r_P^2] \exp[-(\alpha_1 \alpha_2 / (\alpha_1 + \alpha_2)) r_{AB}^2]. \quad (2.40)$$

ОГТ отвечают потенциалу центрального поля

$$V(r) = 2\alpha^2 r^2 + [n(n-1) - l(l+1)]/2r^2. \quad (2.41)$$

ОГТ с одинаковыми l , но разными n , не ортогональны (как и ОСТ).

Форма ОСТ легко аппроксимируется суммой ОГТ с различными экспонентами и коэффициентами, хотя чтобы обеспечить правильное поведение АО в непосредственной близости от ядра приходится принимать специальные меры. Использование даже десяти ОГТ, позволяет вычислять интегралы намного быстрее чем при использовании одной ОСТ. Поэтому сейчас в квантовохимических расчетах используются, как правило, базисные наборы из ОГТ.

Так называемые декартовы ОГТ в координатах x , y , и z имеют вид

$$G(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n, \quad (2.42)$$

где N – нормировочный, α – орбитальная множители $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

n , l , и m не являются обычными квантовыми числами, а определяют угловую часть функции в декартовых координатах. Сумма этих чисел ($l+m+n$) аналогична угловому квантовому числу для атомов и используется, чтобы обозначать функции s -типа ($l=0$), p -типа ($l=1$), d -типа ($l=2$), f -типа ($l=3$), и т.д.

В действительности, декартовы ОГТ не являются орбиталями: они лишь простые и удобные математические функции. Их часто называют гауссовыми примитивами. Отсутствие фактора r^{n-1} не допускает аппроксимацию орбиталей типа $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ единственным гауссовым примитивом, но ускоряет вычисление интегралов. Недостатком ОГТ является их ненадлежащее поведение вблизи и вдали от ядра. ОГТ на данном центре обычно неортогональны друг другу.

Комбинации гауссиан $\chi = \sum c_i G_i$ правильно аппроксимируют основные свойства атомных орбиталей, если примитивы имеют разные знаки. Основные декартовы гауссианы следующие:

$$3d_{xx} = N e^{-\alpha r^2} x^2 \quad 4f_{xxx} = N e^{-\alpha r^2} x^3$$

$$3d_{xy} = N e^{-\alpha r^2} x y \quad 4f_{xxy} = N e^{-\alpha r^2} x^2 y$$

$$1s = N e^{-\alpha r^2} \quad 3d_{xz} = N e^{-\alpha r^2} x z \quad 4f_{xyz} = N e^{-\alpha r^2} x y z$$

$$2p_x = N e^{-\alpha r^2} x \quad 3d_{yy} = N e^{-\alpha r^2} y^2 \text{ и т.д. } (2.43)$$

$$2p_y = N e^{-\alpha r^2} y \quad 3d_{yz} = N e^{-\alpha r^2} y z$$

$$2p_z = N e^{-\alpha r^2} z \quad 3d_{zz} = N e^{-\alpha r^2} z^2$$

Самые первые базисные наборы были построены из ОГТ так, чтобы лучше всего описывать ОСТ. Сейчас базисные наборы строят из линейных комбинаций ОГТ и из сгруппированных (контрактированных) ОГТ (CGTO или СОГТ): $g = \sum a_i G_i$ Термин “группировка” (контракция, сжатие) означает, что функция g используется как базисная функция, т.е. $\chi = \sum c_i g_i$ Каждая СОГТ имеет свои собственные фиксированные коэффициенты и экспоненциальные множители. Отметим, что СОГТ обычно не являются атомными орбиталями, и во многих случаях, они вовсе не похожи на орбитали изолированных атомов.

Путь, которым получены СОГТ, зависит от их предполагаемого использования. Некоторые базисные наборы хороши для определения геометрии и энергии, другие нацелены на свойства (например поляризуемость молекул), третьи оптимизируются только по Хартри-Фоку, четвертые построены для корреляционных вычислений, пятые хороши для анионов, шестые для катионов и нейтральных молекул и т.д.. Для некоторых вычислений необходимо хорошее представление внутренних орбиталей (остова) (например, для анализа ЯМР спектров), в других случаях требуется лучшее представление валентных электронов для описания химической связи. Это следует учитывать в реальных вычислениях.

Использование контракции позволяет уменьшить время вычисления интегралов в методе Хартри-Фока, которое зависит от 4-ой степени числа базисных функций.

2.15.2. Номенклатура базисных наборов

На первых порах СОГТ получали методом наименьших квадратов под-гонкой под единственную ОСТ с $\zeta^* = 1.0$. Затем экспоненты в ОГТ умножали на ζ^{*2} из ОСТ, ζ^* выбиралось так, чтобы наиболее подходить для данной молекулы. Соответствующие базисы обозначали STO-nG, где n - число примитивов в СОГТ. При этом использовалось следующее ограничение - экспоненты соответствующих гауссовых примитивов брались одинаковыми для базисных функций, описывающих орбитали с тем же самым основным квантовым числом (например одни и те же примитивы используются для 2s и 2p функций).

На этой стадии и возникла терминология, в основном используемая и в настоящее время.

2.15.3 Минимальный базисный набор

Минимальный базисный набор включает только одну функцию на пару электронов остова и одну функцию на каждую валентную атомную орбиталь в основном состоянии. Фактически, он всегда включает все орбитали частично занятых подболочек и валентных функций p-типа для элементов первых 2 групп периодической системы: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Так для атомов Li и Be имеется 2 СОГТ s-типа и 1 СОГТ p-типа. Минимальный базисный набор для S атома имеет 3 СОГТ s-типа и 2 СОГТ p-типа.

Минимальный базисный набор называют также одноэкспоненциальным или единичным зета набором (SZ, где Z означает экспоненциальный множитель).

2.15.4 Расширенный базисный набор

Чтобы добиться лучшего описания, используют большее количество функций на одну орбиталь: две, три и т.д. Соответственно, следуя Фудзинага и Даннингу, различают двух- (дубль-зета -DZ), трехэкспоненциальный (TZ) и т.д. базисы.

При образовании химической связи валентные орбитали атомов более подвержены воздействию других атомов, чем внутренние (остовные) орбитали. Поэтому для их описания требуются большее количество базисных функций. Соответствующие базисные наборы называются расщепленно-валентными (SV). Это не значит, что валентные орбитали включают большее количество примитивов. С другой стороны, орбитали остова часто представляют собой длинные СОГТ, состоящие из многих примитивов, поскольку требуется обеспечить граничные условия на ядре для функции s- типа (см. выше).

2.15.5 Поляризационные и диффузные функции

При описании химической связи СОГТ, полученные из атомных расчетов по Хартри-Фоку, часто дополняются другими функциями. Они должны также быть включены во все корреляционные вычисления. Наиболее популярны поляризационные и диффузные функции. Поляризационные функции имеют более высокие значения l чем в занятой атомной орбитали для соответствующего атома. Экспоненты для них не могут быть получены из атомных вычислений по Хартри-Фоку, так как эти функции не заселены электронами. Поэтому параметры поляри-зационных функций определяют в расчетах молекул.

Базисные наборы также часто дополняют так называемыми диффузными функциями, которые важны для правильного описания анионов и слабых связей (например водородных связей), для вычислений дипольного момента, поляризуемости, и т.д. Это гауссианы с очень маленькими экспонентами, медленно спадающие с расстоянием от ядра. Диффузный гауссиан имеет обычно s- и p-тип, однако иногда используются и другие диффузные функции.

"Зета" терминология применяется и для поляризационных функций. Так, DZP означает двухэкспоненциальный базис плюс поляризационные функции, TZP – трехэкспоненциальный базис плюс поляризация, и т.д. Иногда число функций поляризации обозначается как TZDP или TZ2P, TZ + 2P: тройной зета базис плюс двойная поляризация. Буква V обозначает расщепление валентных базисных наборов, например, DZV представляют базисные наборы только с одним сжатием для внутренних орбиталей, и два сжатия для валентных орбиталей

2.15.6 Базисные наборы Попла

Иное соглашение было принято Дж. Поплом с сотрудниками, внесшими огромный вклад в развитие неэмпирических расчетов и создавшими программу GAUSSIAN. Структура базисного набора дается для целой молекулы, а не для отдельных атомов (см. табл.2.11). Эти обозначения подчеркивают также расщепленный валентный (SV) характер этих наборов. Символы n-ijG или n-ijkG расшифровываются так: n - число примитивов для внутренних оболочек; ij или ijk - число примитивов для СОГТ в валентных оболочках. ij обозначения описывают валентные DZ наборы, ijk - валентные TZ наборы. Вообще, в базисных наборах, полученных группой Попла, s и p сжатия, принадлежащие к той же самой "электронной оболочке" (то есть соответствующих формально одному и тому же главному квантовому числу n) оказываются свернутыми в sp-оболочки. В этом случае, число примитивов s-типа и p-типа одинаково и они имеют одинаковые экспоненты. Однако, коэффициенты для s- и p-типа сжатий различны.

Базисные наборы Попла могут также быть расширены за счет включения поляризационных функций d- типа только для неводородных атомов (n-ijG* или n-ijkG *) или p-функциями для атомов водорода (n-ijG ** или n-ijkG **). В метане 4-31G* отражает следующее расщепление (431,31,1) / (31) или (8s, 4p, 1d/4s) → [3s, 2p, 1d/2s], в то время как базис 6-311G ** для молекулы HCN включает следующие СОГТ: (6311,311,1) / (311,1) или (11s, 5p, 1d/5s, 1p) → [4s, 3p, 1d/3s, 1p].

При введении диффузных функций используются следующие обозначения: n-ij+G, или n-ijk+G означает, что добавлен 1 диффузный гауссиан s-типа и p-типа к стандартному базисному набору для тяжелых атомов. В этом случае s- и p-типа функции имеют те же самые экспоненты. N-ij ++ G, или n-ijk ++ G получены добавлением 1 диффузного гауссиана s-типа и p-типа для тяжелых атомов и диффузного гауссиана 1 s-типа для водорода.

Табл.2.11. Некоторые рекомендуемые базисные наборы Попла

базисный набор	Описание	Число базисных функций	
		Неводородные	водород атомы
STO-3G	Минимальный базисный набор. Используется для получения	5	1

	полуколичественных результатов в больших системах.		
3-21G	Двухэкспоненциальный базисный набор. Два набора функций для валентных электронов дают более точное представление орбиталей. Более прост, чем расчет с набором 6-31G(d) .	9	2
6-31G(d) [6-31G [*]]	Добавлены поляризационные функции для неводородных атомов. Используется в большинстве расчетов систем средней сложности. (Включает 6 компонентов функций d-типа.)	15	2
6-31G(d,p) [6-31G ^{**}]	Добавлены также поляризационные функции водородов. Используется в случае, когда участие водородных атомов важно (пример - вычисление энергий связи) и для окончательных, точных вычислений энергии.	15	5
6-31+G(d) [6-31+G [*]]	Добавлены диффузные функции. Важно для систем с ионными парами, анионов, возбужденных состояний.	19	2
6-31+G(d,p) [6-31+G ^{**}]	Добавлены p-функции водорода. Используются, когда нельзя применить 6-31G(d,p) и необходимы диффузные функции.	19	5
6-311+G(d,p) [6-311+G ^{**}]	Трехэкспоненциальный базисный набор. Добавлены валентные функции (по три s- и p- функции) к 6-31+G(d,p). (Используются пять чистых d-функций)	22	6
Использование остальных базисных наборов позволяет			

<p>выполнить</p> <p>наиболее точные вычисления</p>			
6-311+G(2d,2p)	Включает 2 d-функции неводородных атомов (плюс диффузные функции), и 2 p-функции водородов.	27	9
6-11+G(2df,2pd)	Включает 2 d-функции и 1 f-функцию неводородных атомов (плюс диффузные функции), и 2 p-функции и 1 d-функцию водородов.	34	14
6-1++G(3df,3pd)	Включает 3 d-функции и 1 f-функцию неводородных атомов, и 3 p-функции и 1 d-функцию водородов, также диффузные функции обоих.	39	18

Таблица 2.12. Рассчитанные в различных базисах и экспериментальные характеристики молекулы CO.

базис	R_e . $a_e=1$	ω_e см^{-1}	D_e Эв	μ_0^a Дебай	Градиент электрического поля на ядре	
					C	O
DZ	2.175	2003	10.196	+0.259	0.745	0.637
DZD	2.137	2179	11.817	-0.076	0.819	0.661
DZDF	2.136	2183	11.914	-0.072	0.845	0.700
TZ	2.182	1985	10.329	-0.060	0.921	0.606
TZD	2.139	2154	11.785	-0.230	0.985	0.676
TZDD	2.135	2152	11.808	-0.218	0.983	0.693
TZDF	2.132	2170	11.911	-0.197	1.001	0.730
TZDDF	2.132	2167	11.929	-0.220	1.002	0.730
QZ	2.177	2012	10.502	-0.104	0.858	0.571

QZDDF	2.132	2173	11.966	-0.243	0.980	0.744
Численный	2.128	2174	12.084	-0.241	0.9691(5)	0.7559(5)
Набор ХФ	2.13	2170	12.0	-0.24		
эксперимент	2.132	2170	11.2	-0.122		

R_e – равновесное межъядерное расстояние,

ω_e – собственная частота колебаний,

D_e - энергия диссоциации,

μ_0^a – дипольный момент.

2.17. Роль базисных функций в описании свойств молекул

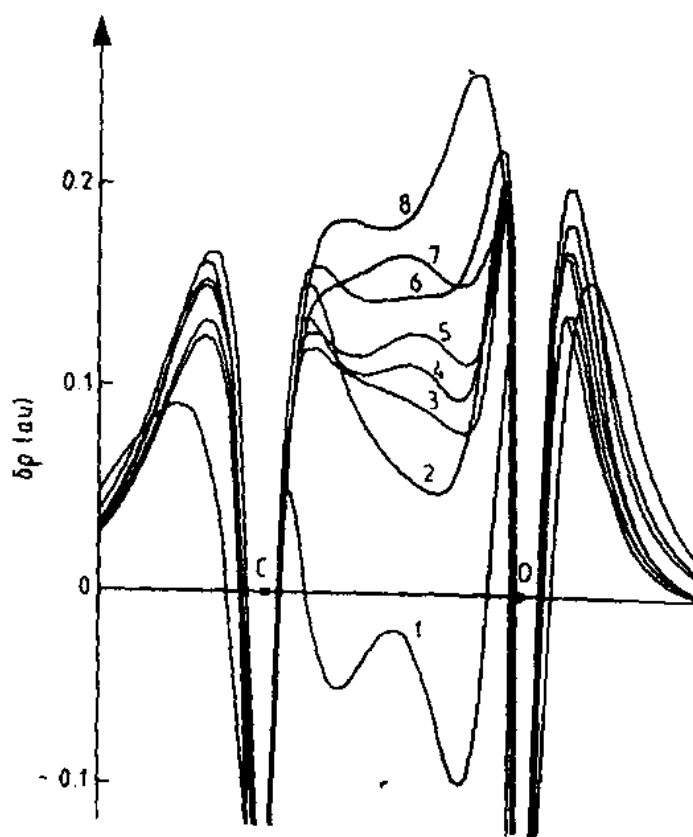


Таблица 2.12 и рисунок 2.5 демонстрируют, насколько важен правильный выбор базисных функций для предсказания свойств молекул.

2.16. Полуэмпирическая квантовая химия

Принципиально иное направление, сыгравшее огромную роль в современном развитии химии, состоит в отказе от вычисления одноэлектронных и двухэлектронных интегралов, фигурирующих в методе ХФ. Вместо точного оператора Фока используется приближенный, элементы которого получают из эмпирических данных. Соответствующие параметры подбирают для каждого атома (иногда - с учетом конкретного окружения) и для пар атомов: таким образом, они являются либо фиксированными числами, либо зависят от расстояния между атомами. При этом часто (но не обязательно - см. ниже) предполагается, что многоэлектронная волновая функция является однодетерминантной, а базисные функции χ_i – симметричными ортогональными комбинациями ОСТ $\{\chi_j\}$. Такие комбинации получаются из исходных ОСТ с помощью преобразования $\chi = \chi S^{-1/2}$, где S – матрица интегралов перекрывания (эта процедура называется ортогонализацией по Левдину). Расчет МО проводится обычным итерационным путем.

Полуэмпирические методы обычно на много порядков величины быстрее, чем неэмпирические, применимы к большим (часто к очень большим, например - биологическим) системам и для некоторых классов соединений они дают более точные результаты. Следует, однако, понимать, что это достигается за счет специально подобранных параметров, справедливых лишь в пределах узкого класса соединений. При переносе на другие классы, те же методы могут дать абсолютно неверные результаты. Кроме того, параметры расчета часто подбираются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные молекулярные свойства, поэтому придавать физический смысл отдельным параметрам не следует. Основные приближения, используемые в полуэмпирических методах, следующие.

1. Рассматриваются только валентные электроны: считают, что электроны атомных остовов лишь экранируют ядра, поэтому эти электроны включают в функции, описывающие энергию отталкивания остов-остов (в которое включается ядерное отталкивание). Поляризацией остовов пренебрегают.
2. В МО учитывают только АО с главным квантовым числом, соответствующим высшим заселенным орбиталям изолированных атомов (минимальный базис), причем считают, что базисные функции образуют набор ортогональных АО.
3. Для двухэлектронных интегралов вводят приближение *Нулевого Дифференциального Перекрывания* (НДП)

$$\chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r}=0, \mu \neq \nu \quad (2.44)$$

Считают, что из-за экспоненциального убывания АО двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами, содержащими произведения различных атомных орбиталей, зависящих от одного аргумента, можно пренебречь:

$$(\mu \nu | \lambda \sigma) = (\mu \nu | \lambda \sigma) \delta_{\mu \nu} \delta_{\lambda \sigma} = (\mu \mu | \lambda \lambda) \quad (2.45)$$

Это приближение позволяет резко уменьшить число двухэлектронных интегралов, которые необходимо вычислять, поэтому оно в том или ином виде используется во всех полуэмпирических методах.

В приближении НДП, принимаемом для всех пар АО, уравнения Рутана имеют вид:

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.46)$$

Элементы матрицы Фока записываются как

$$F_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\nu\nu) + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} (\mu\mu|\nu\nu),$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu), \quad \mu \neq \nu$$

4. Результат расчета не должен зависеть от выбора декартовой системы координат, в которой определяются ориентации p-, d- и т.д. АО. НДП нарушает это требование. Рассмотрим двухцентровый кулоновский интеграл $(p_x p_e | s^2)$, где p_x и p_e - АО одного и того же атома. В приближении НДП этот интеграл должен быть равен нулю. Повернем теперь декартову систему координат вокруг оси z на угол θ : тогда

$$p'_x = p_x \cos\theta + p_y \sin\theta \quad (2.48)$$

$$p'_y = p_x \sin\theta - p_y \cos\theta.$$

Интеграл $(p'_x p'_e | s^2)$ в повернутой системе координат равен

$$\begin{aligned} (p'_x p'_e | s^2) &= - (p_x^2 | s^2) \cos\theta \sin\theta + (p_y^2 | s^2) \cos\theta \sin\theta + (p_x p_e | s^2) (\cos^2\theta - \sin^2\theta) \\ &= [(p_y^2 | s^2) - (p_x^2 | s^2)] \cos\theta \sin\theta \quad (2.49) \end{aligned}$$

(учтено, что s-АО при повороте не меняется и что p_x и p_e АО ортогональны).

Последнее равенство не равно нулю при произвольных значениях угла θ - только при θ , равном 0° или 90° . Это означает, что рассматриваемый интеграл кулоновского отталкивания не инвариантен относительно поворота системы координат. Такое нарушение вращательной инвариантности имеет место каждый раз, когда двухэлектронные интегралы включают перекрывание двух

АО одного и того же атома. Поэтому в таких случаях вводится еще одно приближение: считают, что двухэлектронные интегралы $(\mu\mu | \lambda\lambda)$ зависят только от природы атомов, на которых центрированы орбитали χ_μ и χ_λ , и не зависят от конкретного вида орбиталей. Это соответствует сферическому усреднению распределения валентных электронов на АО различных атомов молекулы при расчете взаимодействия и обеспечивает инвариантность решения относительно поворота систем координат. Для усредненного интеграла $(\mu\mu | \lambda\lambda)$ используется обозначение γ_{AB} , где А и В обозначают атомы, на которых центрированы АО интегралы μ и λ ; вычисляется он с s-АО соответствующих атомов

$$\gamma_{AB} = (s_A^2 | s_B^2) \quad (2.50)$$

Что касается одноэлектронных интегралов, то для них также вводятся различные приближения, которые мы рассмотрим ниже применительно к конкретным методам. Остановимся здесь лишь на стандартных методах, получившим наибольшее распространение.

2.17. Метод Полного Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (ППДП или CNDO).

В этом методе приближение НДП принимается для всех пар АО, кроме одних и тех же АО, принадлежащих одному атому. Матричные элементы оператора Фока имеют вид:

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

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

где $P_{BB} = \sum P_{\mu\mu} (\mu \in B)$ – **полная электронная заселенность** валентных АО атома В.

Приближения, касающиеся одноэлектронных интегралов $h_{\mu\nu}$, **называемых основными**, состоят в следующем. Представим диагональные элементы $h_{\mu\mu}$ в виде:

$$h_{\mu\mu} = (\mu\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 \frac{e^2 Z_{\text{ост}A}}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} | \mu\mu) - \sum_{B \neq A} (\mu\mu | \frac{e^2 Z_{\text{ост}B}}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | \mu\mu) =$$

$$= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu), \quad \mu \in A$$

$U_{\mu\mu}$ можно рассматривать как энергию электрона на валентной орбитали χ_{μ} свободного атома А. Интегралы $(\mu | V_B | \mu)$ описывают электростатическое взаимодействие электрона, описываемого орбиталью χ_{μ} , локализованной на атоме А, с атомным остовом В. Принимают, что взаимодействие любого электрона атома А с остовом В одинаково, т.е. $(\mu | V_B | \mu) = V_{AB}$: этот интеграл, в принципе, можно вычислить, задав вид АО. Однако на практике используют приближение Гепперт-Майер и Склера, записывая

$$(\mu | V_B | \mu) = (\mu\mu | \frac{e^2 Z_{\text{ост}B}}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | \mu\mu) - Q_B V_{AB} \quad (2.53)$$

Первый член этой суммы называется **интегралом проникновения**: он описывает энергию кулоновского взаимодействия электрона, описываемого орбиталью χ_{μ} , локализованной на атоме А, с нейтральным атомом В. Второй член описывает кулоновское взаимодействие заряда на атоме В $Q_B = Z_{\text{ост},B} - P_{BB}$ с электронами на атоме А. Оказалось, что интегралы проникновения, как правило, малы по величине и ими можно пренебречь (это приближение не годится для систем с гетероатомами и при расчете оптических спектров). Тогда $(\mu | V_B | \mu) = V_{AB} \approx -Q_B V_{AB}$ (заметьте: $V_{AB} \neq V_{BA}$!). В итоге диагональные элементы оператора Фока в (2.51) можно переписать следующим образом:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} [(\mu\mu | \lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) V_{AB}, \mu, \nu \in A \quad (2.54)$$

Обратимся теперь к недиагональным элементам оператора Фока. В приближении НДП интегралы $h_{\mu\nu}$ для μ и ν , центрованных на одном и том же атоме, равны нулю. Однако для орбиталей, центрованных на разных атомах, приближение НДП при вычислении $h_{\mu\nu}$ не применяется. Имея это в виду, запишем для этого случая:

$$h_{\mu\nu} = (\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \hat{V}_A - \hat{V}_B | \nu) - \sum_{C \neq A,B} (\mu | V_C | \nu), \mu \notin A, \nu \in B \quad (2.55)$$

Последняя сумма включает члены, описывающие трехцентровые взаимодействия типа А-В-С: ими пренебрегают, а оставшийся член считают эмпирическим параметром. Он называется **резонансным интегралом** и обозначается $\beta_{\mu\nu}$. В методе CNDO для него принимают следующее приближение:

$$h_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta^{0\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (2.56)$$

Параметр $\beta^{0\mu\nu}$ не зависит от типа взаимодействующих орбиталей, он характеризует лишь атомы А и В. Именно способами выбора этого параметра и отличаются различные варианты метода CNDO. С учетом (2.56) недиагональные элементы оператора Фока в (2.51) имеют вид

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \mu \neq \nu \quad (2.57)$$

Подчеркнем, что требование обеспечить инвариантность метода достигается в CNDO путем сферического усреднения электронной плотности валентных АО. Природа АО (угловая зависимость) проявляется лишь в величинах $U_{\mu\mu}$ и $S_{\mu\nu}$.

Полная энергия молекулы в приближении CNDO записывается следующим образом:

$$E_{\text{полн}} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} \sum_B E_{AB} \quad (2.58)$$

где одноатомные

$$E_A = \sum_{\mu \in A} F_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{AA}^2 \gamma_{AA} - \frac{1}{4} \gamma_{AB} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^2 \quad (2.59)$$

и двухатомные

$$E_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} - (P_{AA} Z_B + P_{BB} Z_A) \gamma_{AB} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} \gamma_{AB} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.60)$$

члены разделены.

Рассмотрим теперь на примере CNDO принципы параметризации полуэмпирических методов. Параметрами CNDO являются интегралы $\beta_{\mu\nu}$, γ_{AB} , $U_{\mu\mu}$ и V_{AB} , причем основным эмпирическим параметром, калибрующимся для воспроизведения определенных свойств молекул, является резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} = \beta_{AB}^0 S_{AB}$. Параметры β_{AB}^0 зависят только от типа соседних атомов A и B и определяются по формуле

$$\beta_{AB}^0 = (1/2)k(\beta_A^0 + \beta_B^0). \quad (2.61)$$

Величины β_A^0 подбираются таким образом, чтобы в результате расчета методом CNDO воспроизводились разности орбитальных энергий $\epsilon_i - \epsilon_j$ для **основного состояния**, а коэффициенты разложения МО по АО наилучшим образом совпадали с результатами неэмпирических расчетов в том же базисе (т.е. **параметризуемым свойством является электронная плотность**). Коэффициент k равен 1 пар для s- и p-элементов и 0.75, если один атом из пары является d-элементом. Значения β_A^0 для атомов 2-го ряда периодической таблицы приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 Значения β_{AB}^0 , используемые в методе CNDO.

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta_{AB}^0$, эВ	9	9	13	17	21	25	31	39

Для оценки величин U_{μ} используют выражения, описывающие удаление и присоединение электрона, связанного с орбиталью μ :

$$I_{\mu} = E^{+} - E = -U_{\mu} - (Z_{\text{ост. A}} - 1)\gamma_{AA}$$

$$A_{\mu} = -U_{\mu} - Z_{\text{ост. A}}\gamma_{AA} \quad (2.62)$$

Здесь E^{+} и E и E^{+} - энергии нейтрального и ионизированного атома, I_{μ} - потенциал ионизации, A_{μ} - сродство к электрону **невозмущенной** орбитали μ . Чтобы иметь возможность описать одновременно удаление и присоединение электрона, проводят усреднение:

$$(1/2)(I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu} + (Z_{\text{ост. A}} - 1/2)\gamma_{AA} \quad (2.63)$$

и используют (2.63) для оценки U_{μ} . Значения $(1/2)(I_{\mu} + A_{\mu})$ для атомов 2-го ряда периодической таблицы приведены в таблице 2.14.

Таблица 2.14. Полусуммы потенциалов ионизации и сродства к электрону.

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$1/2(I_S + A_S)$	7.176	3.106	5.946	9.594	14.051	19.316	25.390	32.272
$1/2(I_P + A_P)$	-	1.258	2.563	4.001	5.572	7.275	9.11	11.080

Кулоновские интегралы γ_{AB} рассчитывают теоретически с помощью 2s-ОСТ по формуле (2.50). Интегралы V_{AB} оценивают с помощью соотношения

$$V_{AB} = Z_{\text{ост. B}} \gamma_{AB} \quad (2.64)$$

Приведенная параметризация весьма популярна и называется CNDO/2. Диагональные элементы оператора Фока в этой схеме имеют вид:

$$F_{\mu\mu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu \quad (2.65)$$

Недиагональные элементы описываются формулой (2.57).

Метод CNDO/2 дает хорошие значения геометрических характеристик молекул (длин связей, валентных углов), дипольных моментов, силовых постоянных, химических сдвигов ЯМР, барьеров внутреннего вращения. Чтобы

распространить его на расчет спектров молекул, применяется иная параметризация, а метод называется **CNDO/S** (Дель Бенне и Джаффе, 1968). За счет соответствующего подбора параметров этот метод эффективно учитывает электронную корреляцию. Резонансные интегралы разделяют на отдельные группы для σ - и π -электронов и определяют по формуле (2.61), в которой коэффициент k для π -электронов берется равным 0,585, уменьшая тем самым вклад в энергию взаимодействия π -электронов с атомными остовами.. Одноцентровые кулоновские интегралы γ_{AA} находят по формуле Паризера-Парра:

$$\gamma_{AA} = I_{\mu} - A_{\mu}, \quad (2.66)$$

где величины I_{μ} и A_{μ} определяют из спектроскопических данных **для валентных состояний атомов**. Двухцентровые интегралы γ_{AB} рассчитывают по формулам Матага-Нишимото:

$$\gamma_{AB} = (r_{\mu\nu} + a_{\mu\nu})^{-1}, \quad a_{\mu\nu} = 2(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})^{-1} \quad (2.67)$$

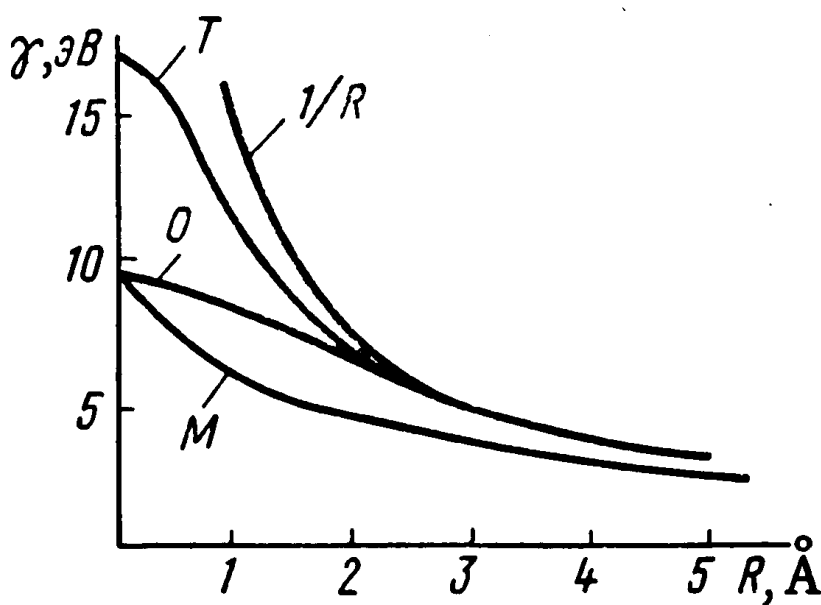
или Оно:

$$\gamma_{AB} = (r_{\mu\nu}^{2\mu} + a_{\mu\nu}^{2\mu})^{-1/2}. \quad (2.68)$$

Эти формулы были получены на основании того, что интегралы γ_{AB} должны зависеть от межатомных расстояний $r_{\mu\nu}$ так, чтобы удовлетворять граничным условиям

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\mu} \quad r_{\mu\nu} = 0$$

$$\gamma_{\mu\nu} \rightarrow e^2/r_{\mu\nu} \quad r_{\mu\nu} \rightarrow \infty. \quad (2.69)$$



Последнее условие следует из того, что на больших расстояниях отталкивание двух распределенных

электронных зарядов близко к отталкиванию точечных зарядов. Формулы (2.68) и (2.69) несколько занижают величину γ_{AB} по сравнению с теоретической оценкой (рис.2.6)

Результаты расчета спектральных характеристик молекул иллюстрирует таблица 2.15.

Таблица 2.15 Расчеты спектров методом **CNDO/S**.

Соединение	Расчет	Эксперимент	Природа перехода
	Энергия перехода E, эВ	Энергия перехода E, эВ	
Бензол	4.7	4.7	$\pi \rightarrow \pi^*$
	5.2	6.1	$\pi \rightarrow \pi^*$
	6.9	6.9	$\pi \rightarrow \pi^*$
Пиридин	4.3	4.3	$n \rightarrow \pi^*$
	4.8	4.8	$\pi \rightarrow \pi^*$
	5.4	6.2	$\pi \rightarrow \pi^*$
	7.1	7.0	$\pi \rightarrow \pi^*$
Фуран	5.2	5.9	$\pi \rightarrow \pi^*$
	5.8	6.5	$\pi \rightarrow \pi^*$
	7.3	7.4	$\pi \rightarrow \pi^*$
Фурфурол	3.2	3.5	$n \rightarrow \pi^*$
	4.9	4.6	$\pi \rightarrow \pi^*$
	5.7	6.2	$\pi \rightarrow \pi^*$

2.18. Метод Частичного (или Промежуточного) Пренебрежения

Дифференциальным Перекрыванием (INDO).

Из-за игнорирования отличий в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами метод CNDO не воспроизводит правило Хунда, согласно которому два электрона на различных орбиталях одного атома, имеющие параллельные спины, отталкиваются слабее. Он также плохо описывает системы, в которых обменные интегралы имеют большую

величину, парамагнитные молекулы и свободные радикалы. Эти недостатки частично преодолены в методе **INDO** (Попл с сотр., 1967), где одно-центровые обменные интегралы ($\mu \nu | \mu \nu$) сохраняются и вычисляются аналитически, явно учитывая угловую зависимость АО. Это позволяет удовлетворительно рассчитывать системы с открытыми оболочками, где полный спин отличен от нуля, и, таким образом, рассчитывать спиновые плотности (разность между плотностями электронов с противоположными спинами), ответственные за магнитные свойства, и параметры спектров ЯМР и ЭПР. Именно эти характеристики являются параметризуемыми свойствами в INDO.

Таблица 2.16 Характеристики полуэмпирических ССП методов МО ЛКАО, использующих приближение НДП.

Метод; волновая функция	Матричные элементы оператора Фока	Обозначения
CNDO; Детерминант Слейтера	$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}), \mu \in A$ $F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \notin B, \nu \in B$	$U_{\mu\mu} = \langle \mu -\frac{1}{2}\nabla^2 \mu \rangle$ $\hat{V}_A = -\frac{Z_{\text{остова}} e^2}{ \vec{r} - \vec{R}_A }$
<u>INDO</u> , <u>MINDO</u> ; Детерминант Слейтера	$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} [(\mu\mu \lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda \mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB}, \mu, \nu \in A$ $F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \notin A, \nu \in B$ $F_{\mu\nu} = \frac{3}{2}P_{\mu\nu}(\mu\nu \mu\nu) - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu \nu\nu), \mu, \nu \in A$	$P_{AA} = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}$ $\gamma_{AA} = (s_A^2 s_A^2)$ $\gamma_{AB} = (s_A^2 s_B^2)$
ППП; Детерминант Слейтера для основного состояния + детерминанты для однократно возбужденных состояний; π - электронное приближение	$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} (P_{\nu\nu} - Z_\nu)\gamma_{\mu\mu}$ $F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}$	$V_{AB} = \langle \mu \hat{V}_B \mu \rangle$ $h_{\mu\nu} \equiv \beta \cong \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$

2.19 Метод Модифицированного Частичного (или Промежуточного)

Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (MINDO).

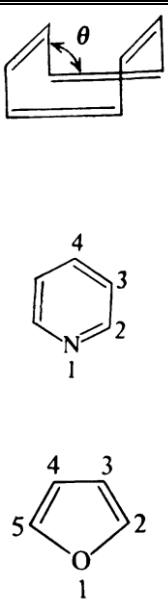
Параметризация методов CNDO и INDO не позволяет воспроизводить с их помощью теплоты образования, орбитальные энергии и спектры. Поэтому эти методы не пригодны для построения поверхностей потенциальной энергии, т.е. для исследования относительной устойчивости молекул и механизмов реакций. Дьюар с сотр. (1975) модифицировали метод INDO, изменив параметризацию интегралов $\beta_{\mu\nu}$ и γ_{AB} таким образом, чтобы обеспечить возможность расчета перечисленных свойств. Так, резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ рассчитываются в MINDO по формуле $\beta_{\mu\nu} = G_{AB} (I_{\mu} + I_{\nu}) S_{\mu\nu}$, где G_{AB} – безразмерный эмпирический параметр, характеризующий типы взаимодействующих атомов. Двухэлектронные кулоновские интегралы γ_{AB} вычисляются по модифицированной формуле (2.68). Кроме того, отталкивание атомных ядер вычисляется с учетом их экранирования электронами остовов.

Матричные элементы оператора Фока в методе MINDO для систем с закрытыми оболочками в пренебрежении интегралами проникновения приведены в таблице 2.16.

Существуют различные параметризации метода MINDO, из которых наиболее известной является схема MINDO/3. Параметризуемыми свойствами здесь служат теплоты образования, причем параметры зависят от свойств как атомов, так и их парных комбинаций. Кроме того, орбитальные экспоненциальные множители, используемые для расчета интегралов, также являются параметрами. В итоге, теплота образования воспроизводится в методе MINDO/3 с “химической” точностью ~ 4 ккал/моль а потенциалы ионизации - ~ 0.35 эВ. Геометрия молекул также предсказывается довольно точно (табл. 2.17). В тоже время, спектральные характеристики, водородные связи и описание отталкивания неподеленных электронных пар остаются слабым местом MINDO/3.

Таблица 2.17. Теплоты атомизации и геометрические характеристики некоторых молекул

Молекула	ΔH				Геометрия. Å и градусы		
	расчетная		экспериментальная		углы и связи	расчетная	экспериментальная
	ккал/моль	КДж/моль	ккал/моль	КДж/моль			
CH ₃ —CH ₃	19.8	—	-20.2	—84.8	CC	1.486	1.532
		83.1			CH	1.108 112.8°	1.107

					$\angle \text{CCH}$		111.1°
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	19.2	80.6	12.4	52.0	CC	1.308 1.098 124.8°	1.336 1.103
					$\angle \text{CCH}$		121.6°
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	57.8	242.7	54.3	228.0	CC	1.191 1.076	1.205 1.059
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	42.0	176.4	45.9	192.7	CC	1.311 1.099 118.4°	1.308 1.087
					$\angle \text{HCC}$		118.2°
	58.1	244.0	71.1	298.5	C=C	1.344 1.466 1.109 115.7° 148.3°	1.340 1.476 1.100
					C—C		
					CH		
					$\angle \text{HCC}$		117.6°
					θ		136.9°
	34.1	143.2	34.6	145.3	CN	1.335 1.407 1.406	1.340 1.395
					C ₂ C ₃		
					C ₃ C ₄		1.394
	-8.0	-33.6	-8.3	-34.8	CO	1.343 1.367 1.455	1.371 1.357
					C ₂ C ₃		
					C ₃ C ₄		1.440

2.20. Метод Модифицированного Пренебрежения Дифференциальным

Перекрытием (MNDO).

Чтобы более корректно учесть отталкивание неподеленных электронных пар, Дьюар с сотр. (1977) предложил включить в расчет все двухэлектронные интегралы, содержащие пары АО, принадлежащие одному и тому же атому; перекрытие АО различных атомов по-прежнему игнорируются (приближение двухатомным дифференциальным перекрытием). Модификация коснулась далее способа выбора параметров: в отличие от MINDO/3, они зависят только от

свойств отдельных атомов, а не от их парных комбинаций. Это позволяет параметризовать метод по большому числу соединений, расширяя таким образом сферу его применимости.

В результате развития этого метода появились различные схемы, отличающиеся выбором параметров: AM1, AM3 (Austin Model), PM3 (Parameterised Model 3) и др. Они обеспечили возможность расчета водородной связи (AM3), а также энергии образования органических молекул и переходных состояний органических реакций (PM3) с ошибкой менее 5 ккал/моль.

2.21 Разделение σ - и π -электронов. π -электронное приближение

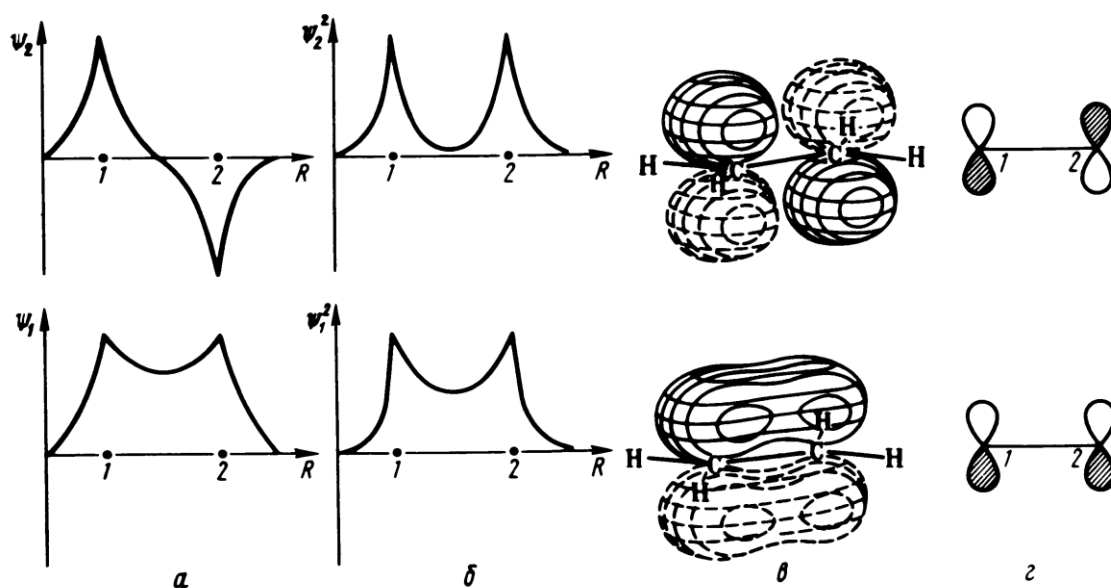


Рис. Вид МО этилена:
 а — радиальные части; б — квадраты радиальных частей; в — пространственное распределение;
 г — схематическое изображение двумя π -Р-АО углерода

При квантовохимических исследованиях ненасыщенных и ароматических молекул, чаще всего являющихся плоскими, как правило, используют σ , π - **приближение**, состоящее в следующем. Для плоских молекул все валентные АО можно разбить на две группы. Одна из них содержит орбитали, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы (σ -АО), другая - орбитали, антисимметричные относительно такого отражения (π -АО). Рис.2.7 иллюстрирует это на примере этилена. σ -электроны имеют максимальную вероятность нахождения в плоскости молекулы и поэтому локализованы ближе к ней, вероятность нахождения здесь π -электронов, наоборот, равна нулю. π -электроны слабее связаны с остовом молекулы, более подвижны, легче ионизируются и более активны во взаимодействиях.

Свойства ненасыщенных и ароматических систем – высокая реакционная способность, зависимость от донорных и акцепторных заместителей, спектры и т.д – определяются, в основном, именно электронами, описываемыми π -орбиталями. Поэтому при решении уравнений Рутана для таких систем вводят π -**электронное приближение** (Хюккель, 1931): σ -АО считают

неполяризованными и включают в атомный остов, а движение π -электронов рассматривают в потенциальном поле таких остовов. Волновая функция молекулы при этом представляется как произведение $\psi = \psi_{\sigma} \psi_{\pi}$, где ψ_{σ} и ψ_{π} - нормированные антисимметричные по отношению к σ - и π -электронам функции, соответственно. Их можно разложить по слейтеровским детерминантам, составленных только из σ - и только из π -МО. Волновая функция ψ_{σ} одинакова как для основного, так и для возбужденных состояний и все изменения связываются с π -электронами. Существенно, что рассмотрение только π -электронов удовлетворяет вариационному принципу (Мак-Вини, 1954; Лайкос и Парр, 1956).

В результате размерность уравнений Рутана сильно сокращается: например, для этилена вместо 12 валентных электронов необходимо учитывать только 2 π -электрона.

2.22. Метод Парризера-Попла-Парра

Объединение нулевого дифференциального перекрывания и π -электронного приближения приводит к методу Парризера-Попла-Парра, дающего прекрасные результаты для π -электронных систем. Матричные элементы оператора Фока для этого метода приведены в табл. 2.16. $U_{\mu\mu}$ равно потенциалу ионизации атома в соответствующем валентном состоянии, взятому с обратным знаком: $-I_{\mu}$. Одноцентровые кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\mu}$ оцениваются по формуле Парризера-Парра (2.66). Величины I_{μ} и A_{μ} , необходимые для расчета $U_{\mu\mu}$ и $\gamma_{\mu\mu}$ определяют из спектроскопических данных для валентных состояний атомов, используя модель локализованных связей. Двухцентровые интегралы γ_{AB} рассчитывают по формулам (2.67)-(2.68). Величины $h_{\mu\nu}$ считаются параметрами и выбираются по разному для расчета свойств основного (метод Попла) и возбужденных (метод Парризера-Парра) состояний.

1. Для основного состояния $h_{\mu\nu}$ являются резонансными интегралами $\beta_{\mu\nu} = kS_{\mu\nu}$, где k подбирается так, чтобы наилучшим образом воспроизводить теплоты образования в представительном круге соединений (существует и ряд других параметризаций).

2) Для возбужденных состояний следует учесть, что волновая функция молекулы должна быть суммой волновых функций основного Ψ_0 и возбужденных $\Psi_{i \rightarrow k}$ состояний: $\Psi = \Psi_0 + \sum a_{i \rightarrow k} \Psi_{i \rightarrow k}$. Обычно учитывают несколько однократно возбужденных электронных конфигураций заданной мультиплетности и ищут коэффициенты $a_{i \rightarrow k}$ вариационным методом. Матричные элементы $(\Psi_0 | \mathbf{h} \pi | \Psi_0)$ дают энергию основного состояния E_0 , а элементы $(\Psi_{i \rightarrow k} | \mathbf{h} \pi | \Psi_{j \rightarrow l})$ имеют вид:

$$(\Psi_{i \rightarrow k} | \mathbf{h} \pi | \Psi_{j \rightarrow l}) \equiv h\pi_{i \rightarrow k, j \rightarrow l} = \delta_{kl} \epsilon_k - \delta_{ij} \epsilon_i + 2(jk | li) - (jk | il). \quad (2.70)$$

В приближении НДП

$$h\nu_{i \rightarrow k, j \rightarrow l} = \delta_{ij} \delta_{kl} (\varepsilon_k - \varepsilon_i) + \sum [2(1-R)c\mu_j c\mu_l c\nu_i c\nu_k - c\mu_j c\mu_i c\nu_k c\nu_l], \quad (2.71)$$

где $R=0$ для синглетных состояний и $R=1$ – для триплетных.

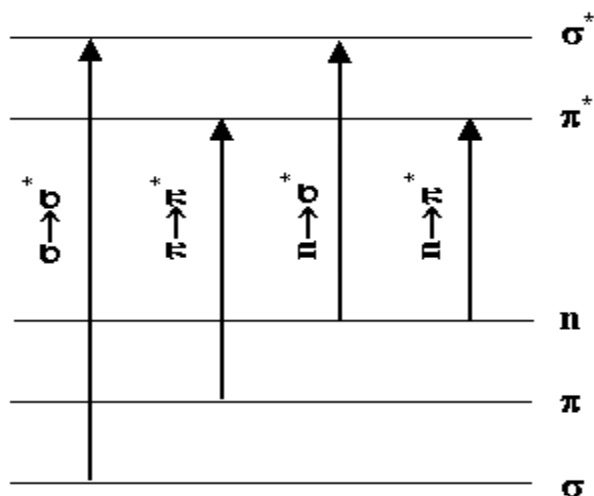


Рис.2.8. Возможные типы электронных переходов.

Расчет проводится методом ССП, причем вначале определяют МО для основного состояния, а затем, используя их, строят волновые функции возбужденных состояний.

Метод Парризера-Попла-Парра включает в себя метод КВ и очень хорошо зарекомендовал себя как при определении геометрии, потенциалов ионизации и сродства к электрону, так и при расчетах оптических спектров поглощения сопряженных органических молекул. Спектр поглощения состоит из нескольких полос, связанных с определенными электронными переходами. Для плоских молекул МО можно разделить на три группы: σ , π и π^* . Наиболее вероятное относительное расположение соответствующих энергетических уровней и разрешенные правилами отбора типы электронных переходов показаны на рис.

2.8. Диагонализация матрицы $h\nu_{i \rightarrow k, j \rightarrow l}$ называемой **матрицей**

конфигурационного взаимодействия, дает энергии спектральных переходов и веса возбужденных конфигураций $a_{i \rightarrow k}$. Ориентированный на π -электроны, метод ППП хорошо описывает π - π^* переходы (рис. 2.9.): точность оценки синглет-синглетных переходов составляет 0,1-0,2 эВ или 3-5%.

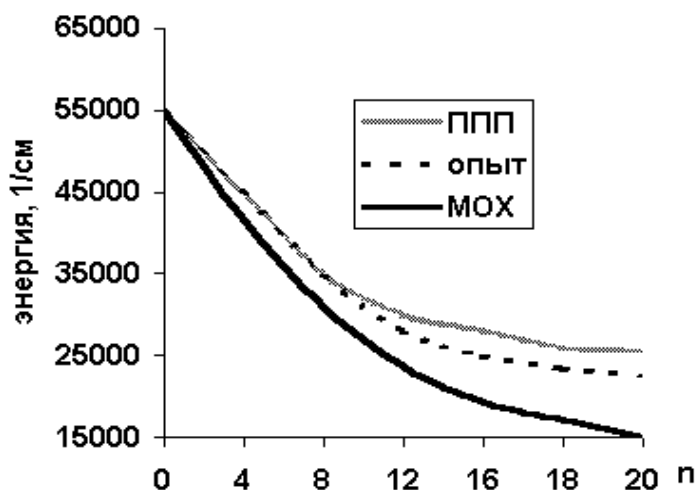


Рис.2.9. Энергии переходов полиенов в синглетные возбужденные состояния.

Интенсивность полосы поглощения f определяется квадратом дипольного момента перехода и равна $f = K \nu \left| \sum_i \sum_k a_{i \rightarrow k} c v_i c v_k x \right|^2$. Она оценивается методом ППП с ошибкой 40-50%.

2.23. Метод МО Хюккеля

Этот чрезвычайно простой не-ССП метод, первоначально предложенный для углеводородов (Хюккель, 1931), основан на нескольких очень сильных приближениях:

- 1) Принимается π -электронное приближение; считают, что АО образуют ортонормальный базис, т.е. $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$.
- 2) Межэлектронными взаимодействиями (т.е. всеми двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами) пренебрегают. Из-за этого решение уравнений метода не требует итераций и проводится в один шаг.

1. Матричные элементы оператора Фока оцениваются на основании эмпирической информации и являются фиксированными:

$$h_{\mu\mu} = \alpha_{\mu},$$

$$h_{\mu\nu} = k\beta_{\mu\nu}. \quad (2.72)$$

α_{μ} называется кулоновским интегралом (его не следует путать с двухэлектронными кулоновскими интегралами γ_{AB}), он принимается равным потенциалу ионизации электрона на орбитали μ в свободном атоме.

- 4) Принимается, что $\beta_{\mu\nu} = 0$, если АО μ и ν не принадлежат ковалентно связанным атомам.

Соответствующие этим приближениям уравнения Рутана имеют вид

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (h_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.73)$$

и называются **уравнениями Хюккеля**, имеющими ненулевые решения при равенстве нулю детерминанта

$$\begin{vmatrix} h_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.74)$$

Полная энергия в этом методе есть просто сумма орбитальных энергий

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad n=0, 1 \text{ или } 2, \quad (2.75)$$

где n – число электронов на МО.

Уравнения Хюккеля могут быть легко записаны и решены для любой системы. Рассмотрим **пример молекулы этилена C_2H_4** , имеющей 2 π -электрона (связем их с $\chi(p_z)$ -АО атомов углерода, направленными перпендикулярно плоскости молекулы). Интегралы $\alpha_C = -11,0$ эВ, $\beta_{CC} = -2,4$ эВ. Детерминант (2.74) имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CC} \\ \beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (2.76)$$

(здесь введены обозначения $x = (\alpha_C - \varepsilon) / \beta_{CC}$). Раскрывая определитель, имеем:

$$x^2 - 1 = 0 \text{ и } x = \pm 1, \text{ т.е. } \varepsilon_1 = \alpha_C + \beta_{CC}, \quad \varepsilon_2 = \alpha_C - \beta_{CC}.$$

В принятых обозначениях система уравнений (2.73) имеет вид

$$c_1 x + c_2 = 0$$

$$c_1 + c_2 x = 0, \quad (2.77)$$

Подставим теперь $x = \pm 1$ в (2.77). При $x = -1$ имеем $c_1 = c_2$. Используя условие нормировки волновой функции этилена $c_1^2 + c_2^2 = 1$, получаем $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$. Таким образом, одна из π -МО этилена имеет вид

$$\varphi_1 = 1/\sqrt{2} (\chi_1 + \chi_2). \quad (2.78)$$

При $x = 1$ имеем $c_1 = -c_2$ и, повторяя рассуждения, получаем другую π -МО.

$$\varphi_2 = 1/\sqrt{2} (\chi_1 - \chi_2). \quad (2.79)$$

Так как $\beta_{CC} < 0$, то $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ причем, $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 2\beta_{CC}$. Это означает, что МО ϕ_1 более энергетически стабильна.

Полинг, Уэлланд, Стрейтвизер, Дьюар и другие предложили различные модификации метода Хюккеля, распространив его, в частности, на системы с гетероатомами в цикле. Модификация, в основном, касалась способа выбора параметров α и β и подробно описана в литературе (М. Дьюар. Метод молекулярных орбиталей в органической химии).

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

2.24 Расширенный метод Хюккеля

Наиболее радикальная модификация метода Хюккеля принадлежит Р. Хоффману (1963). Он предложил сохранить оригинальную схему Хюккеля, но включить в рассмотрение все валентные (а не только π) орбитали и явно учесть интегралы перекрывания. В итоге уравнения метода, получившего название **расширенный метод Хюккеля (РМХ)**, формально совпадают с уравнениями Рутана (2.13), однако содержание матричных элементов совершенно иное. Матричные элементы оператора Фока $F_{\mu\nu} \equiv h_{\mu\nu}$ являются параметрами или оцениваются с помощью соотношений, включающих эти параметры. Наиболее часто используются следующие оценки:

$$h_{\mu\mu} = -I_{\mu} \text{ ,}$$

$$h_{\mu\nu} = 0.5K(h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu}) \text{ . (2.80)}$$

В варианте Вольфсберга-Гельмгольца $K=1,75$. Интегралы перекрывания вычисляются аналитически со ОСТ.

Энергия молекулы с закрытой оболочкой в методе РМХ является удвоенной суммой энергий занятых МО и описывается выражением

$$E = 2 \left(\sum_i \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 h_{\mu\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} h_{\mu\nu} \right) \text{ , (2.81)}$$

в котором члены, ответственные за межэлектронное и межъядерное взаимодействие, не учитываются. В системах с равномерным распределением электронов выражение (2.81) дает хорошие относительные оценки энергии в рядах соединений. Гетероатомы нарушают равномерность электронного распределения и РМХ здесь часто непригоден. Тем не менее расширенный

метод Хюккеля дает зачастую лучшие результаты, чем его простой аналог, при изучении конформаций циклических молекул, барьеров внутреннего вращения, относительный порядок уровней энергии.

Уместно отметить роль, которую РМХ сыграл в развитии химии. Именно с его помощью было установлен механизм связывания в металлоценах, сформулировано правило Вудворда-Хоффмана, исследованы свойства основных состояний многих алифатических и ароматических систем и др.

Программа, реализующая расширенный метод Хюккеля имеется в Интернет: [gopher: //infomeister.osc.edu:73/11/software/SOURCES/FORTRAN/ENT](http://infomeister.osc.edu:73/11/software/SOURCES/FORTRAN/ENT)

2.25 Точность квантовохимических расчетов химических свойств молекул

а) Точность неэмпирического расчета

Ошибки всех неэмпирических квантовохимических методов возрастают при использовании “коротких” базисных наборов. Следующие оценки точности расчета методами ХФ или MP2 справедливы для органических молекул при базисе, не хуже чем DZP или 6-31G*:

- длины связей определяются с точностью 0.01 - 0.02 Å (для элементо- и металлоорганических соединений несколько хуже);

- Электронная плотность -10%, длины связей и валентные углы - ~ 1 %;

- Энергии конформационных переходов (вращение и барьеры инверсии)- < 2 ккал/моль (использование широкого базиса обязательно);

- Частоты колебаний для большинства ковалентных связей, следующие из метода ХФ, систематически завышены на 10-12 % из-за пренебрежения электронной корреляцией и ангармонизмом (очень низкие частоты колебаний имеют более высокие ошибки): шкалирующий множитель 0.89 ± 0.01 позволяет получить прекрасное согласие с экспериментом. MP2 приводит к таким же результатам без шкалировки;

- Энергии нулевых колебаний ~ 1 ккал/моль;

- Энергии изодесмических реакций - 2-4 ккал/моль;

- Энтропии ~ 0.5 энтропийной единицы (ккал/К моль);

- Присоединение/отщепление протона (с использованием смешанного базиса, с включением аниона) - ~ 10 ккал/моль (в газовой фазе);

- Реакции атомизации и гомолитического разрыва связи описываются с большой ошибкой (25-40 ккал/моль);

-Барьеры активации реакций также имеют большие ошибки.

б)Точность полуэмпирических методов

Как уже отмечалось, полуэмпирические методы параметризуются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные свойства молекул. Поэтому расчет всех свойств на основании одного набора параметров безусловно надежным признан быть не может. Этот общий и наиболее существенный недостаток полуэмпирической квантовой химии.

Для молекул с закрытыми оболочками метод MNDO с параметризациями AM1 и PM3 вполне пригоден, т.к. дает хорошие результаты для молекулярной структуры и теплоты образования. Отметим, что метод PM3 параметризован для большего числа элементов, однако параметры получены по очень ограниченному набору экспериментальных данных. Средняя абсолютная ошибка для неводородных атомов в PM3 составляет 0.036 Å; она несколько больше в AM1. Ошибки в валентных углах равны 3-4 градуса. Это хуже, чем в неэмпирических расчетах даже низкого уровня, но время расчета несоизмеримо меньше. Ошибка PM3- расчета энергии образования органических молекул и переходных состояний органических реакций составляет менее 5 ккал/моль.

Точность оценки синглет-синглетных π - π^* переходов методом ППП составляет 0,1-0,2 эВ (3-5%). Для расчета σ - π^* и n - π^* переходов этот метод непригоден и для этой цели используется метод CNDO/S, дающий ошибку ~ 10%.

Тенденции в колебательных частотах в рядах близких соединений могут быть выявлены с помощью полуэмпирических методов, однако отклонения (ошибки) не носят систематический характер и поэтому их не удастся скорректировать.

3.1. Орбитальная картина химической связи

3.1.1. Конструктивная и деструктивная интерференция орбиталей

Образование химической связи может быть объяснено как результат электростатического взаимодействия электронов и ядер, перекрывания атомных электронных облаков и действия квантовомеханических эффектов интерференции волновых функций, электронной делокализации и обмена. В теории МО химическая связь описывается с помощью связывающих, антисвязывающих (разрыхляющих) и несвязывающих орбиталей, возможное число и тип которых определяется принципом Паули. Приближение МО ЛКАО позволяет интерпретировать химическую связь в терминах орбитальных представлений. МО формируются в результате перекрывания АО, причем интерференция АО может носить как конструктивный (перекрывание АО происходит в фазе), так и деструктивный (перекрывание АО в противофазе) характер. Соответственно, образуются связывающие МО, энергия которых ниже, и разрыхляющие МО с более высокой энергией. Сказанное иллюстрирует рис. 3.1, где показаны некоторые МО, построенных из $1s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ - АО.

Отметим, что разрыхляющая МО имеет на одну узловую плоскость больше, чем соответствующая связывающая МО.

Несвязывающие МО формируются преимущественно из орбиталей атомного характера: эти орбитали описывают, например, остовные электроны и неподеленные электронные пары.

В многоатомных системах одна и та же МО может иметь как связывающий, так и разрыхляющий характер в разных точках пространства, в зависимости от природы перекрывания соответствующих АО.

3.1.2. Молекулярные орбитали и их симметричная классификация.

Вычисление молекулярных орбиталей, а с их помощью различных характеристик молекул - первоначальная цель любого квантовохимического расчета. Затем возникает не менее важная проблема химической трактовки результатов. Чтобы обеспечить решение последней задачи, рассмотрим, что представляют собой МО двухатомных молекул, составленных из элементов второго периода периодической таблицы.

Минимальный ЛКАО базис для расчета МО произвольной гомоядерной двухатомной молекулы состоит из 1s, 2s и 2p валентных атомных орбиталей, полное число которых равно десяти: по пять на каждый атом. Чтобы найти коэффициенты $c_{i\mu}$ разложения МО по АО, необходимо решить секулярное уравнение десятого порядка. В результате будут получены 10 различных МО, заполнение которых определяется числом электронов в молекуле. Расчеты показывают, что в каждой МО гомоядерной двухатомной молекулы несколько коэффициентов велики (обычно два), остальные или равны нулю, или близки к нему. Для того чтобы АО входили в МО с большим вкладом, необходимо выполнение следующих условий: 1) энергии АО должны быть сравнимы по величине; 2) АО должны иметь отличное от нуля перекрывание, т. е. обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы.

Пример. s-АО могут комбинировать с s-, p_x -функциями, если ось x системы координат и ось молекулы совпадают, но не с p_y -, p_z -АО (рис. 3.2): интеграл перекрывания s- и p_x -функций отличен от нуля, в то время как для s- и p_y - и p_z -АО функций он равен нулю.

Расчет основного состояния молекулы Li_2 по методу Рутана в минимальном базисе ОСТ АО дает следующие в порядке возрастания энергии занятые МО (a и b обозначают ядра):

$$\varphi_1 = 0.7048(1s_a + 1s_b) + 0.0095(2s_a + 2s_b) + 0.0003(2p_{xa} + 2p_{xb});$$

$$\varphi_2 = 0.7054(1s_a - 1s_b) + 0.0209(2s_a - 2s_b) + 0.0032(2p_{xa} + 2p_{xb}); \quad (3.2)$$

$$\varphi_3 = -0.1440(1s_a + 1s_b) + 0.5298(2s_a + 2s_b) + 0.1144(2p_{xa} + 2p_{xb}).$$

Видно, что именно комбинация сходных АО дает наибольший вклад в МО. Отталкиваясь от этого факта, можно, не проводя точного расчета, рассмотреть основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул первого периода.

Рассмотрим вначале классификацию и обозначения МО гомоядерных молекул. При этом принимаются во внимание:

- 1) симметрия МО относительно оси молекулы;
- 2) симметрия МО относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы;
- 3) тип АО, в которые переходят МО при увеличении межъядерного расстояния;
- 4) симметрия МО относительно центра инверсии молекулы.

МО, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы, называют σ -орбиталями, антисимметричные относительно такого отражения МО называют π -орбиталями.

МО двухатомных молекул характеризуются квантовым числом λ , аналогичным квантовому числу m в атоме: λ определяет величину проекции орбитального момента электрона на молекулярную ось. МО с $\lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными, т. к. проекция момента на ось молекулы равна $\pm \lambda \hbar$. Для σ -МО $\lambda = 0$, для π -МО $\lambda = 1$. Аналогично, имеются МО с $\lambda = 2, 3, \dots$, называемые, соответственно, δ -, ϕ -, ...МО.

Далее, все МО характеризуются индексами g (gerade - четный) и u (ungerade - нечетный). Эти обозначения зависят от того, инвариантна МО (g) или меняет знак (u) при инверсии относительно центра симметрии. Четность и нечетность МО лежат в основе правил отбора разрешенных электронных переходов: возможны переходы $u \leftrightarrow g$ и невозможны переходы $u \leftrightarrow u$ и $g \leftrightarrow g$.

Антисвязывающие (разрыхляющие) МО, к которым относятся МО, антисимметричные относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы, обозначают символом *: σ^* , π^* , δ^* и т. д. МО определяется также типом АО, из которых она построена и в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния. Например, запись $\sigma 1s$ означает, что данная σ -МО построена из $1s$ -АО и переходит в них при $R_{ab} \rightarrow \infty$. Иногда полезно также знать, в какую АО переходит данная МО при слиянии ядер. Такое состояние молекулы называют состоянием объединенного атома.

Диаграмма, показывающая, в какие состояния объединенного и разъединенных атомов переходит данная МО при изменении межъядерного расстояния, называют корреляционной диаграммой. При ее построении необходимо

учитывать правило непересечения Вигнера—Неймана: уровни одинаковой симметрии, например, σ , π , ... и g , u , не пересекаются.

Корреляционная диаграмма МО гомоядерной молекулы, построенная на основании точных теоретических расчетов энергии МО гомоядерных молекул в зависимости от межъядерного расстояния, показана на рис. 3.3. Эти расчеты в согласии с данными молекулярной спектроскопии дают следующий порядок энергий МО для двухатомных молекул, построенных из атомов первого и второго периодов:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_{zu} 2p = \pi_{yu} 2p < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p = \pi_u^* 2p < \sigma_u^* 2s \quad (3.3)$$

МО $\sigma_g 2p$ и вырожденные МО $\pi_{z(y)u} 2p$ имеют близкие энергии и могут меняться местами в зависимости от конкретной молекулы.

Рис. 3.3. Корреляционная диаграмма МО гомоядерных двухатомных молекул

Абсолютные значения энергий МО для каждой молекулы разные, поэтому корреляционные диаграммы могут быть использованы только для качественных выводов, например, для анализа изменения орбитальной энергии при изменении межъядерного расстояния. Так, рис. 3.3 показывает, что энергия связывающих МО с уменьшением межъядерного расстояния повышается, в то время как энергия разрыхляющих орбиталей понижается. Кроме того, связывающие МО коррелируют с состоянием объединенного атома, имеющим то же квантовое число, что и данная МО. Разрыхляющие МО коррелируют с объединенным атомом, у которого квантовое число на одну или две единицы больше.

Подобно тому, как это имеет место в атомах, существует классификация электронных термов гомоядерных двухатомных молекул. Одним из основных принципов классификации атомных термов была классификация по значениям полного орбитального момента. Очевидно, что в молекулах подобная классификация невозможна, так как поле ядер не обладает центральной симметрией и, следовательно, полный орбитальный момент может не сохраняться. Однако аксиальная симметрия поля ядер обуславливает сохранение проекции полного орбитального момента на ось молекулы, что позволяет классифицировать электронные термы по значениям этой проекции. Мы не будем останавливаться на этом вопросе подробно.

3.1.3. Электронные конфигурации двухатомных молекул

Для получения электронной конфигурации двухатомной молекулы необходимо разместить соответствующее число электронов на МО с учетом принципа Паули. Рассмотрим электронные конфигурации гомоядерных молекул типа A_2 , построенных из элементов первого и второго периодов.

Укажем, что Герцберг ввел приближенное числовое определение кратности связи, которое согласуется с химическими представлениями о характере связей в гомоядерных молекулах. Кратность связи P есть

$$P = \frac{n - n^*}{2}, \quad (3.4)$$

где n и n^* — число электронов на соответственно связывающих и разрыхляющих МО. Мы будем использовать это определение.

Молекула H_2 имеет два электрона на связывающей $\sigma 1s$ -МО и конфигурация основного состояния этой молекулы $(\sigma 1s)^2$. Два электрона образуют простую связь,

причем распределение электронной плотности в молекуле симметрично относительно центра межъядерного расстояния. Такая связь называется ковалентной. Энергия диссоциации H_2 равна 4.75 эВ, равновесное расстояние 0.74 Å.

Молекула He_2 с конфигурацией $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$ имеет два связывающих и два разрыхляющих электрона, которые в сумме формально не дают связи. Действительно, молекула He_2 неустойчива (равновесное расстояние 1.587 Å) и не наблюдалась в основном состоянии. В то же время, если один из электронов возбудить с $(\sigma^* 1s)$ МО на связывающую орбиталь, например $\sigma 2s$, то в молекуле He_2 окажется три связывающих и один разрыхляющий электрон. Возбужденные состояния He_2 стабильны и спектроскопически наблюдались. Ион молекулы гелия He_2^+ устойчив, его энергия диссоциации 3 эВ и равновесное расстояние 1.08 Å близки аналогичным характеристикам H_2 . Для стабильной молекулы H_2 электронная плотность возрастает в межъядерном пространстве, для неустойчивой молекулы He_2 межъядерное пространство характеризуется пониженной электронной плотностью.

Молекула Li_2 . Конфигурация основного состояния $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2$, два связывающих электрона на валентной МО образуют ординарную связь с симметричным распределением электронов. Молекула Li_2 стабильна, энергия диссоциации равна 1.132 эВ, равновесное расстояние 2.67 Å (из-за эффекта экранирования ядра внутренними электронами это намного больше, чем в H_2). При образовании молекулы $1s$ -АО лития перекрываются незначительно, поэтому энергия $\sigma 1s$ -МО близка к энергии $1s$ -АО, а сумма распределений связывающей и разрыхляющей МО практически совпадает с простым наложением атомных плотностей. Поэтому $1s$ электроны называются основными или внутренними.

Молекула Be_2 с электронной конфигурацией основного состояния $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$ экспериментально не обнаружена (возбужденные состояния этой молекулы наблюдались спектроскопически).

Молекула B_2 стабильна. В основном состоянии π -МО вырождены ($\pi_y 2p = \pi_z 2p$) и конкретное расположение электронов таково, чтобы мультиплетность состояния была максимальна (правило Хунда): $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi_y 2p)^1(\pi_z 2p)^1$. Электроны на $(\pi_y 2p)$ - и $(\pi_z 2p)$ -МО имеют параллельные спины; экспериментально обнаружен парамагнетизм молекулы B_2 . Отметим, однако, что имеются данные о том, что возможно минимум энергии этой молекулы достигается для электронной конфигурации $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^1(\pi_y 2p)^2(\pi_z 2p)^1$: этот вопрос до конца еще не ясен.

Молекула C_2 имеет конфигурацию с четырьмя связывающими электронами валентными $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\pi_z 2p)$, вследствие чего образуется двойная связь. Энергии $\pi 2p$ - и $\sigma 2p$ -МО близки по величине, и, казалось бы, возможна и иная конфигурация, однако именно приведенная конфигурация отвечает экспериментально установленному диамагнетизму молекулы C_2 .

Молекула N_2 обладает шестью валентными связывающими электронами и имеет конфигурацию $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$, свидетельствующую о существовании тройной $:N \equiv N:$ -связи. Это подтверждает фотоэлектронная спектроскопия, измеряющая энергетический спектр электронов, выбитых из вещества потоком моноэнергетического излучения или частиц. Анализируя этот спектр, можно оценить энергии МО в веществе. На рис. 3.4 представлены диаграмма молекулярных уровней молекулы азота и ее фотоэлектронный спектр. Видно, что качественные представления о МО этой молекулы достаточно хорошо согласуются с опытными данными.

Молекула O_2 . Конфигурация основного состояния молекулы O_2 имеет вид $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1$. Спектроскопически обнаружено, что в молекуле O_2 (и в F_2) $(\sigma 2p)$ -МО лежит ниже МО $(\pi 2p)$ -МО и четыре связывающих валентных электрона образуют двойную связь. Два электрона на $\pi^* 2p$ МО имеют, согласно правилу Хунда, параллельные спины, т.е. основное состояние молекулы O_2 является триплетным. Это означает, что молекула O_2 обладает магнитным моментом, связанным со спином, т.е. молекулярный кислород представляет собой парамагнетик (действительно, жидкий кислород притягивается к полюсам магнита так же, как притягиваются железные опилки). Таким образом, метод МО очень просто объясняет парамагнетизм молекулы O_2 .

Молекула F_2 имеет электронную конфигурацию $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^4$ т.е., в ней реализуется ординарная σ -связь.

Молекула Ne_2 , имеющая формально нулевую кратность связи, нестабильна.

Схема валентных МО гомоядерных двухатомных молекул приведена на рис. 3.5. В табл. 3.1 приведены энергии диссоциации, равновесные расстояния и кратности связей гомоядерных молекул первого периода. Отметим следующее.

Энергия диссоциации увеличивается, а равновесное расстояние уменьшается при увеличении кратности связи. Критерием того, связывающей или разрыхляющей является данная МО, может служить энергия диссоциации. Например, высшая занятая МО в N_2 является связывающей. Действительно, энергия диссоциации N_2 больше энергии диссоциации N_2^+ . Для O_2 высшая МО разрыхляющая, что также видно из сравнения энергии диссоциации O_2 и O_2^+ .

Таблица 3.1.

Характеристики основного состояния гомоядерных молекул

Молекула	Кратность связи Р	D_e , эВ	R_e , Å	Молекула	Кратность связи Р	D_e , эВ	R_e , Å
H_2^+	1/2	2.8	1.06	C_2	2	6.4	1.24
H_2	1	4.75	1.74	N_2^+	2 1/2	8.9	1.12
He_2^+	1/2	3.0	1.08	N_2	3	9.9	1.10
He_2	0	—	—	O_2^+	2 1/2	6.6	1.12
Li_2	1	1.132	2.67	O_2	2	5.2	1.21
Be_2	0	—	—	F_2	1	1.4	1.42
B_2	1	3.0	1.59	Ne_2	0	-	-

Полная энергия молекулы не может служить критерием связывающих или разрыхляющих свойств МО: как те, так и другие уменьшают полную энергию молекулы.

Рассмотрим теперь электронные конфигурации некоторых гетероядерных молекул типа АВ, построенных из элементов первого и второго периодов.

Молекула LiH – простейшее гетероатомное соединение с энергией связи 242.4 кДж/моль, лежащей между энергиями Li_2 и H_2 . Два 1s электрона Li образуют несвязывающую МО, экранирующую ядро Li, тогда как 2s АО Li и 1s H, перекрываясь, образуют связывающую σ -МО s-типа, обеспечивающие ординарную связь. При этом ядро H сильнее влияет на электронное распределение и электроны смещаются в молекуле к ядру H. В результате молекула приобретает дипольный момент 5.9D. Такие связи с асимметричным распределением электронной плотности и дипольным моментом называются ионными (частично ионными) связями.

Молекула HF имеет конфигурацию $(1s_F)^2(2s_F)^2(2p_F)^2(2p_F)^2(\sigma_{sH-2p_F})^2$, причем только одна орбиталь σ_{sH-2p_F} является молекулярной: остальные сохраняют свой атомный характер. Электроны несколько смещены к атому F (дипольный момент равен 1.8 D) и связь в HF – частично ионная ординарная.

Молекула LiF имеет конфигурацию $(1s_{\text{Li}})^2(1s_{\text{F}})^2(2s_{\text{F}})^2(2p_{\text{F}})^2(2p_{\text{F}})^2(\sigma_{\text{sLi-2pxF}})^2$, где только одна орбиталь $\sigma_{\text{sLi-2pxF}}$ - молекулярная. Электроны сильно смещены к атому F (дипольный момент равен 6,3 D) и связь в LiF – ионная ординарная.

В таблице 3.2 даны электронные конфигурации и характеристики некоторых других гетероядерных молекул. На рис. 3.6 приведена схема уровней энергии валентных МО молекулы CO и пространственное распределение этих МО.

Таблица 3.2.

Электронные конфигурации и характеристики некоторых гетероядерных молекул.

Молекула	Конфигурация валентных МО	Длина связи, Å	Кратность связи	Энергия связи, кДж/моль
CN	$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^1$	1.18	2 1/2	785.8
CO	$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$	1.13	3	1070.1
NO	$(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi^* 2p)$	1.15	2 1/2	677.2

3.1.4. Анализ заселенностей орбиталей по Малликену.

Понятие о зарядах и порядках связей.

Существует возможность количественно оценить вклады различных АО в МО. Как уже отмечалось, используя разложение МО по линейным комбинациям АО $\phi_i = \sum c_{i\mu} \chi_{\mu}$ (2.12), удобно ввести матрицу плотности (матрицу зарядов-порядков связей) **P** с элементами $P_{\mu\nu} = \sum_j c_{j\mu} c_{j\nu}$ (суммирование ведется по занятым МО). Энергия молекулы с закрытыми оболочками записывается с помощью этой матрицы весьма компактно:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \{h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \chi_{\mu} \chi_{\nu} | \lambda \sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_{\mu} \chi_{\lambda} | \nu \sigma \rangle]\} \quad (3.5)$$

Матрица плотности описывает распределение электронной плотности по молекуле следующим образом (закрытые оболочки):

$$\rho(r) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu} c_{j\nu} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) \quad (3.6)$$

Перепишем последнее выражение таким образом, чтобы выделить вклады АО атомов I и J,

$$\rho(r) = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) \chi_{\alpha}(r) \chi_{\beta}(r), \quad \alpha \in I, \beta \in J \quad (3.7)$$

и проинтегрируем левую и правую части (3.7). Учитывая, что АО нормированы, имеем:

$$N = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta} = 2 \sum_I \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J) \quad (3.8)$$

(интеграл перекрывания $S_{\alpha\beta}(I, J) = 1$, если $\alpha = \beta$, $I = J$). Таким образом, полное число электронов молекулы N в приближении МО ЛКАО оказывается формально распределенным по атомам и связям между ними. Величина $P_{\alpha\alpha}(I)$ есть электронная заселенность орбитали α , центрированной на атоме I , а $2P_{\alpha\beta}(I, J)S_{\alpha\beta}(I, J)$ – электронная заселенность перекрывания орбиталей α и β , центрированных на атомах I и J .

Малликен предложил оценивать электронные заселенности атомов, деля заселенности перекрывания орбиталей между рассматриваемой парой атомов поровну.

Тогда полное число электронов, приписываемое атому I , равно

$$Q_I = 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) S_{\alpha\beta}(I, J), \quad I < J, \alpha < \beta \quad (3.9)$$

Полный заряд на атоме q_I (эффективный заряд) вычисляется как разность

$$q_I = Z_I - Q_I, \quad (3.10)$$

где Z_I – заряд ядра атома I .

Ясно, что описанный метод анализа электронных заселенностей орбиталей дает лишь приближенную оценку распределения заряда по молекуле: получаемые величины зависят от используемых при расчете метода и базиса, а деление электронов между атомами без учета их природы неправомерно. Кроме того, в ортогональном базисе все электроны оказываются формально распределенными только между атомами. Тем не менее, анализ заселенностей орбиталей по Малликену проводится при выдаче результатов расчета по всем современным квантовохимическим программам.

Величины $2P_{\alpha\beta}$, следуя Коулсону, называют орбитальными зарядами, а $2P_{\alpha\beta}$ -

порядками связей: отсюда и происходит название матрицы **P**. Знак $2P_{\alpha\beta}$ определяет конструктивная или деструктивная интерференция имеет место при взаимодействии данной пары АО. Полный порядок связи между атомами находят как сумму вкладов от перекрывания соответствующих АО.

Используя матрицу зарядов-порядков связей, легко вычислить дипольный момент молекулы:

$$\mu = \int \mathbf{r} [\sum Z_a e |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| - \rho_{\text{мол}}(\mathbf{r})] dV = \sum Z_a e |\mathbf{R}_a| - 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \mathbf{r} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) dV \quad (3.11)$$

Дипольный момент нейтральной молекулы не зависит от выбора начала отсчета.

Дипольные моменты молекул определяются измерением комплексной диэлектрической проницаемости как функции частоты и температуры, из ИК спектров и с помощью других методов. Сравнивая результаты расчета и измерений, можно оценить надежность проведенного исследования.

3.2. Пространственное распределение электронной плотности

Анализ электронной плотности (ЭП) дает прямой метод исследования химической связи. Однако, рассматривая непосредственно функцию $\rho(\mathbf{r})$ (3.1), трудно различить детали электронного распределения на фоне доминирующего вклада атомных ЭП (рис.3.7,а). Поэтому для анализа используют некоторые вспомогательные функции, которые мы и рассмотрим.

3.2.1. Деформационная электронная плотность

Рассмотрим концепцию так называемой деформационной электронной плотности. Эта функция $\delta\rho$ помогает в концентрированном виде представить, как изменилось электронное распределение при образовании молекулы из атомов:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{мол}}(\mathbf{r}) - \sum \rho_{\text{атом}}(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

$\sum \rho_{\text{атом}}$ часто называют промолекулой $\rho_{\text{пром}}$ (атомы в $\sum \rho_{\text{атом}}$ расположены там же, где и ядра в реальной молекуле). Если промолекула есть совокупность атомов со сферически усредненными ЭП, то $\delta\rho$ называется стандартной деформационной электронной плотностью (рис. 3.7,б). Хотя молекулы и кристаллы образуются именно из атомов, единственного определения промолекулы не существует. Можно выбрать промолекулу в виде совокупности атомов в тех или иных валентных состояниях, например, направить занятые

одним электроном σ -орбитали атомов вдоль межъядерных векторов, а ЭП на π -, δ - и т. д. орбиталях усреднить.

Следует иметь в виду, что, независимо от определения, промолекулу нельзя описать детерминантом из атомных волновых функций, для нее также несправедливы теоремы вириала и Гельмана-Фейнмана (см. ниже), а также принцип Паули и т. д.

Чтобы лучше понять, какая информация содержится в деформационной ЭП в каждом случае, проанализируем ЭП отдельных атомов. В промолекуле атом должен в принципе находиться в низшем энергетическом (основном) состоянии. При этом нужно иметь в виду, что волновая функция свободного атома может быть пространственно невырожденной (атомы H, Li, N и др.) или n -кратно пространственно вырожденной, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием (атомы B, C, O, F, где $n=3$ и др.). Когда вырождение существует, ЭП атома в основном состоянии теряет сферическую симметрию. Например, соответствующие атомы второго ряда таблицы Менделеева имеют в этом случае частично заполненную электронами p -подоболочку и в итоге они приобретают квадрупольную деформацию ЭП. Однако экспериментально определить, какие именно p -орбитали в этих атомах заняты электронами, невозможно, поэтому состояния атомов с пространственным вырождением следует описывать как смесь чистых основных состояний с одинаковой энергией, но с различным размещением электронов на вырожденных орбиталях. ЭП таких атомов следует рассматривать как статистическое среднее ЭП чистых состояний, причем заселенности орбиталей в “усредненном” атоме зависят от температуры и могут быть нецелочисленными.

По мере сближения атомов друг с другом их электронная структура перестраивается. Уже на очень больших расстояниях дальнедействующее влияние каждого из соседних атомов приводит к снятию вырождения и атом ориентируется в поле соседей таким образом, что парциальные электростатические силы, действующие на его ядро, оказываются направленными в сторону атомов, создающих поле. К такому же эффекту приводят электростатическое взаимодействие “жестких” атомов, а также поляризационное и дисперсионное взаимодействия, которые можно рассчитать по теории возмущений. Последние два эффекта вызывают также гибридизацию орбиталей и промотирование атома в некоторое валентное состояние. После того, как атомы сблизятся на расстояние менее 7Å , начинают проявляться квантовомеханические эффекты: интерференция волновых функций, делокализация ЭП и обмен. Таким образом атом “готовится” к образованию химической связи.

Промолекула из сферических атомов и соответствующая ей стандартная деформационная ЭП применяются наиболее часто. Причина этого состоит в том, что при этом снимается вопрос выбора той или иной ориентации несферических атомов, нетривиальный в сложных гетеродесмических системах. Важно также, что классическая электростатическая энергия взаимодействия

сферических атомов (кроме атомов Н) отрицательна; таким образом, силы, действующие на ядра в промолекуле, связывающие и промолекула всегда стабильна относительно атомов, удаленных на бесконечность. Стандартная деформационная ЭП дает полное (внутри- и межатомное) перераспределение электронов. В то же время, строя деформационные ЭП с промолекулой из атомов в различных валентных состояниях, можно выявить детали взаимодействия подготовленных атомов.

Чтобы унифицировать методику построения таких деформационных ЭП и распространить ее на случай атомов в высших и нестандартных валентных состояниях, было предложено рассчитывать промолекулу из несферических атомных ЭП, адаптированных к симметрии окружения. Разность между полной ЭП и ЭП промолекулы, рассчитанной по полученным параметрам, называется химической деформационной ЭП. Эта функция характеризует межатомные взаимодействия и лишь в минимальной степени зависит от внутриатомных взаимодействий.

Карты стандартных и химических деформационных ЭП для ординарных, двойных и тройных ковалентных, а также ролярных (ионных) связей в молекулах, состоящих из легких атомов приведены на рис. 3.8 – 3.11. Они вычислены с использованием расширенных базисных наборов, включающих поляризационные функции, и имеют погрешность не выше 0.05 э.а.^{-3} . Можно видеть, что из-за перестройки электронных оболочек при образовании химической связи “подготовленных” атомов В и С вдоль оси межъядерного вектора ЭП оказывается выше, чем в сферически усредненном атоме, а в направлении, перпендикулярном этой оси, ниже. У подготовленных атомов О и F наблюдается обратная картина. В итоге, величины положительных максимумов и отрицательных минимумов в областях σ - и π -связей на стандартных картах деформационной ЭП оказываются зависящими от соотношения величин эффектов перекрывания атомных (сферических) электронных облаков и квантовомеханических эффектов интерференции волновых функций, электронной делокализации и обмена. При более чем наполовину заполненных оболочках взаимодействующих атомов отталкивание электронов вследствие эффекта Паули приводит к уменьшению ЭП в межъядерном пространстве по мере увеличения числа валентных электронов. Одновременно вследствие конструктивной интерференции происходит лишь небольшая по величине концентрация электронов в этой области. Поэтому результирующее перераспределение ЭП вдоль межъядерного вектора может оказаться меньше, чем сумма сферических атомных ЭП. Так, величина положительной деформационной ЭП между ядрами уменьшается в ряду $\text{N}_2\text{—O}_2\text{—F}_2$, становясь в последнем случае даже отрицательной, причем все эти молекулы стабильны.

Малая и даже отрицательная плотность $\delta \rho$ наблюдалась на стандартных картах деформационной ЭП на связях N—N производных гидразида, на связях O—O в перекиси водорода, C—F в тетрафтортерефталодинитриле, O—O , N—N , C—O ,

C—N в тетраазотетраоксатрициклотетрадекане, связях M—M (M=Cr, Mn, Mo) в биядерных комплексах и др.

Важное влияние на характер распределения ЭП оказывают также узлы волновых функций. По мере увеличения числа узлов у σ -орбиталей требование ортогональности перекрывающихся волновых функций в совокупности с принципом Паули снижает величину σ -плотности электронов. В то же время возрастает роль ЭП, связанной с π -, δ - и т. д. орбиталями, создающими стабилизирующее электрическое поле на ядрах. Из-за этого ковалентная связь с участием атомов C, N, O, F более прочна, чем с участием атомов Si, P, S, Cl. По этой же причине в полиядерных комплексах переходных металлов наиболее богатая деталями картин ЭП проявляется в стороне от линии связи металл-металл.

Можно заключить анализ карт деформационной ЭП следующими выводами. Электроны обычно концентрируются там, где в молекуле имеет место конструктивная интерференция АО. В районе занятых электронами разрыхляющих МО и близ узловых поверхностей МО ЭП уменьшается по сравнению с суперпозицией атомов. На хорошо локализованных несвязывающих МО, например, МО, описывающих неподеленные электронные пары, и в некоторых областях разрыхляющих МО, полностью занятых электронами, ЭП также возрастает. При взаимодействии атомов разного сорта ЭП смещается к более электроотрицательному атому, что отвечает случаю полярной ковалентной связи.

3.2.2. Топологическая теория

Иной подход к анализу химической связи дает топологическая теория молекулярной и кристаллической структуры, разработанная Бейдером. Этот подход, в отличие от концепции деформационной ЭП и ее разновидностей, имеет существенное преимущество: получаемые результаты не зависят от используемой модели промолекулы.

Положения топологической теории, существенные для рассматриваемых вопросов, следующие. Структура многоэлектронной системы при ядерной конфигурации \mathbf{R} полностью определяется набором и сортами критических точек ЭП $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, точек \mathbf{r}_c , где градиент ЭП $\nabla \rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ равен нулю. Вторые производные ЭП, вычисленные в этих точках, составляют действительную симметричную матрицу размером 3×3 (гессиан). Главные компоненты кривизны ЭП в точке \mathbf{r}_c (собственные значения гессиана λ_i) определяют ранг p и признак q критической точки $\{p, q\}$; ранг есть число ненулевых собственных значений, признак-алгебраическая сумма их знаков. Возможны всего четыре невырожденные критические точки ЭП: (3, -3), (3, -1), (3, 1), (3, 3).

Критические точки (3, -3) отвечают локальным максимумам ЭП, которые совпадают с положениями ядер. Интегральные кривые $\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}_0 + \int \nabla \rho[\mathbf{r}(t), \mathbf{R}] dt$ (градиентные траектории) составляют набор решений дифференциального

уравнения $d\mathbf{r}(s)/ds = \nabla \rho[\mathbf{r}(t), \mathbf{R}]$ при начальном условии $\mathbf{r}(0) = \mathbf{r}_0$. Все траектории, которые заканчиваются на некотором ядре, определяют область пространства химической системы, которая называется бассейном этого ядра. Совокупность ядра и ЭП в пределах его бассейна определяет атом в химической системе. Последняя оказывается разделенной на бассейны, каждый из которых содержит только одно ядро. Каждая пара смежных бассейнов разделяется межатомной поверхностью $S(\mathbf{r})$, поток вектора $\nabla \rho$ через которую равен нулю:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}). \quad (3.13)$$

Здесь $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ -единичный вектор, нормальный к поверхности в точке \mathbf{r} . Благодаря условию (3.13), любая межатомная поверхность образуется градиентными траекториями, которые заканчиваются в критической точке связи (3, -1), лежащей на этой же поверхности. Ее положение обозначается \mathbf{r}_b . Собственный вектор гессиана, отвечающий положительной кривизне в точке \mathbf{r}_b , задает исходные направления двух градиентных траекторий, которые заканчиваются в двух соседних ядрах. Они определяют линию связи: вдоль этой линии ЭП максимальна по отношению к любым малым боковым смещениям. Существование линии связи является необходимым и достаточным условием образования связи между атомами.

Собственные векторы, отвечающие двум положительным собственным значениям гессиана, вычисленным в критической точке (3,1), генерируют поверхность, на которой ЭП минимальна именно в этой точке. Такая ситуация реализуется в циклических молекулах, поэтому точка (3,1) называется циклической критической точкой. Точка (3,3) соответствует локальному минимуму ЭП: собственные векторы, отвечающие трем его положительным собственным значениям, порождают бесконечное число градиентных траекторий, заключенных в области пространства, ограниченной несколькими циклами; это имеет место в клеточных молекулах.

Плоская циклическая молекула S_2N_2 (рис. 3.12) является примером системы, в которой реализуются все типы критических точек, кроме точки (3,3). Критические точки связи лежат на линиях S-N, которые таким образом являются связанными, однако на линиях S-S и N-N таких точек нет. В центре цикла ЭП минимальна, здесь находится критическая точка (3,1) и это единственное место, где соприкасаются бассейны пары атомов S и пары атомов N, химическая связь между которыми отсутствует. На рис. 3.12 хорошо видно, что у атома с большей электроотрицательностью расстояние от ядра до критической точки (3, -1) вдоль линии связи больше. Таким образом, размер бассейна и электроотрицательность атома коррелируют. Установлено, что значение ЭП в критической точке (3, -1) коррелирует с длиной линии связи L (которая в общем случае не совпадает с длиной межъядерного вектора) и с порядком связи по Льюису n . Эти зависимости имеют вид:

$$\rho(r_b) = aL + b,$$

$$n = \exp\{A[\rho(r_b) - B]\} \quad (3.14)$$

(величины коэффициентов a , b , A и B зависят от базиса, в котором рассчитана ЭП и от сорта связанных атомов) и для связей углерод-углерод приведены на рис. 3.13 и 3.14.

ЭП σ - и π -орбиталей пространственно не разделяются и критические точки (3, -1) наблюдаются как на простых, так и на кратных связях. Однако форма распределения ЭП в поперечном сечении для этих связей различается; соответственно различается здесь и кривизна ЭП в разных направлениях. Для оценки асимметрии распределения ЭП в этой плоскости, проявляющейся на картах $\delta\rho$ в виде удлинения избыточного пика, в топологической теории используется параметр эллиптичности:

$$\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1, \quad |\lambda_1| > |\lambda_2|. \quad (3.15)$$

ЭП быстрее уменьшается вдоль направления наибольшей кривизны. Если пренебречь взаимным влиянием связей и межмолекулярным взаимодействием, то можно ожидать для ординарных связей $\lambda_1 = \lambda_2$ и $\varepsilon = 0$. Если для кратных связей ε отлично от нуля, то этот параметр дает оценку π -характера связи. Например, в молекуле S_2N_2 $\varepsilon(S-N) = 0,572$ (расчет в базисе 6-21G*). Однако наличие двух указанных факторов приводит к $\varepsilon > 0$ для формально ординарных связей, например для связи C-O в молекуле α -щавелевой кислоты, в которой существенны эффекты сопряжения, и связи C-C в кристалле этана, где проявляется воздействие ближайших соседей. Таким образом, адекватная интерпретация причин ненулевой эллиптичности связи требует учета многих обстоятельств.

Ценную химическую информацию содержит лапласиан ЭП $\nabla^2\rho$. Если ЭП в данной точке превышает среднее значение ЭП в соседних точках, то $\nabla^2\rho < 0$; в противном случае $\nabla^2\rho > 0$. Разница между локальным значением и средним в ближайшей окрестности максимальна в критических точках ЭП. Таким образом, электроны концентрируются в регионах, где $\nabla^2\rho < 0$ и деконцентрируются там, где $\nabla^2\rho > 0$. Как видно из рис. 3.12, г, отрицательные значения $\nabla^2\rho$ проявляются в межъядерном пространстве вдоль линии ковалентной связи S-N, где наличествует малая положительная кривизна ЭП вдоль этой линии и большая отрицательная кривизна в других направлениях, а также в области неподеленных электронных пар атомов N.

Лапласиан ЭП прямо связан с локальными вкладами в электронную энергию молекулы и кристалла плотностей кинетической $g(\mathbf{r})$ и потенциальной $v(\mathbf{r})$ энергий:

$$(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r). \quad (3.16)$$

Поскольку $g > 0$, а $v < 0$, то в областях, где происходит концентрация электронов, плотность потенциальной энергии выше.

Важной характеристикой является значение лапласиана ЭП в критической точке связи. Оно определяется соотношением между отрицательными и положительными собственными значениями гессиана λ_1 , λ_2 и λ_3 , и, таким образом, зависит от характера химической связи. Эта характеристика позволяет естественным образом разделить все атомные взаимодействия на два класса, в зависимости от распределения ЭП между ядрами. Если для ЭП здесь характерно доминирование отрицательной кривизны, то это означает, что ЭП концентрируется вокруг критической точки (3-1) и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. Потенциальная энергия электронов в области, окружающей точку \mathbf{r}_b , по меньшей мере, в два раза будет превосходить кинетическую энергию. Если же положительная кривизна ЭП доминирует в точке \mathbf{r}_b , то ЭП оказывается смещенной к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрированной в атомных бассейнах. Это отражает действие принципа Паули. Такие атомные взаимодействия считаются взаимодействиями ионного типа. В области, окружающей критическую точку связи, доминирует кинетическая энергия, а области, где доминирует потенциальная энергия, оказываются пространственно-разделенными. Конечно, приведенное разделение носит очень грубый характер, а названия взаимодействий не отражают реального многообразия их проявлений. Тем не менее, как видно из табл. 3.3 и 3.4, где приведены расчетные данные, это разделение охватывает большинство разновидностей химических связей.

Таблица 3.3. Характеристики атомных взаимодействий в терминах локальных свойств электронной плотности

Таблица 3.4. Топологические и энергетические характеристики ковалентных связей в терминах локальных свойств электронной и энергетической плотности

Введем понятие плотности локальной электронной энергии:

$$H_e(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

Знак H_e однозначно показывает, что кинетическая или потенциальная энергия доминирует в той или иной точке пространства. Если в межъядерной области доминирует $V(\mathbf{r})$, то это свидетельствует, что аккумуляция электронов здесь является стабилизирующей. В противном случае распределение ЭП в межъядерной области дестабилизирует систему. Таким образом, локальная энергия электронов H_e служит важной характеристикой связывания в многоэлектронных системах.

Эмпирический материал, собранный в табл. 3.3 и 3.4, позволил сформулировать признаки наличия ковалентной химической связи между парой атомов. Связь образуется, если:

- 1) между атомами существует критическая точка (3, -1) (необходимое условие);
- 2) плотность локальной электронной энергии N_e в этой точке отрицательна (достаточное условие).

Дать аналогичные определения ионной, водородной и ван-дер-ваальсовой связям, отделяя их друг от друга, не удастся. Для этих связей характерны положительные значения плотности локальной электронной энергии в критической точке связи, поэтому в рамках топологического анализа их приходится объединять под общим названием взаимодействий ионного типа.

3.3. Электростатический и энергетический аспекты описания химической связи

Гамильтониан многоэлектронной многоядерной системы в пренебрежении релятивистскими эффектами состоит из членов, описывающих кинетические и потенциальные энергии электронов и ядер. Сложились два подхода к описанию взаимодействий в таких системах – электростатический или силовой (binding) и энергетический (bonding). Силы, действующие в таких системах, подчиняются закону Кулона, причем межэлектронные взаимодействия происходят таким образом, чтобы удовлетворялся принцип Паули. Влияние магнитных сил, обусловленных наличием электронного и ядерного спинов, на полную энергию пренебрежимо мало, не говоря уже о гравитационных силах.

Электростатический подход ищет объяснение химической связи в терминах сил, действующих в молекулах. В энергетическом подходе для этого анализируют изменения кинетической и потенциальной энергий. Оба подхода являются взаимодополняющими и во многом опираются на две следующих важных теоремы.

Теорема вириала устанавливает соотношение между **полной энергией** многоэлектронной и ее **кинетической** и **потенциальной** компонентами. Можно показать, что плотности кинетической $g(\mathbf{r})$ и потенциальной $v(\mathbf{r})$ энергий и электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в системе с произвольной ядерной конфигурацией связаны соотношением:

$$v(\mathbf{r}) - \sum_a \mathbf{X}_a \cdot \mathbf{F}_a + 2g(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

Здесь полная плотность потенциальной энергии $v(\mathbf{r}) = v_{NN}(\mathbf{R}) + v_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r})$, \mathbf{R}_a – координата ядра a , $\mathbf{R} = (x, y, z)$, \mathbf{F}_a – сила (вектор), действующая на это ядро.

Величина $\sum_a \mathbf{X}_a \cdot \mathbf{F}_a$ называется вириалом сил, действующих на ядра системы. Если система находится в равновесии, силы, действующие на ядра, равны нулю.

Под понятием “вириал” имеют ввиду сумма произведений векторов сил на вектора направлений их действия. Сам вириал – величина скалярная и измеряется в единицах энергии.

Интегрируя оставшиеся члены в (3.18) по всему пространству, легко получить следующее соотношение для средних значений компонент полной энергии:

$$V + 2G = 0 \text{ или } -V = 2G \quad (3.19)$$

(использована теорема Остроградского-Гаусса, согласно которой объемный интеграл от $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ по всему пространству равен нулю). Полная энергия системы равна сумме потенциальной и кинетической энергии $E = G + V$, отсюда следует соотношение:

$$E = -G. \quad (3.20)$$

Соотношения (3.19) и (3.20) выражают содержание теоремы вириала, характеризует систему в состоянии равновесия. Они справедливы как для полной системы, так и для частей, из которых она образуется; для молекул и атомов. Именно поэтому они полезны при анализе природы химической связи.

Рассмотрим с этих позиций образование молекулы. Для бесконечно удаленных атомов (состояние 1) и для стабильной молекулы (состояние 2) выполняются соотношения:

$$G_1 = -(1/2)V_1, \quad G_2 = -(1/2)V_2. \quad (3.21)$$

Изменение компонент энергии при образовании молекулы (при абсолютном нуле) равно:

$$\Delta G = -(1/2) \Delta V. \quad (3.22)$$

Соответствующее изменение полной энергии

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V \quad (3.23)$$

можно связать, используя теорему вириала, с изменением кинетической и потенциальной энергий:

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V = -(1/2)\Delta V + \Delta V = (1/2)\Delta V,$$

$$\Delta E = \Delta G + \Delta V = \Delta G - 2\Delta G = -\Delta G. \quad (3.24)$$

Отсюда видно, что изменение полной энергии имеет тот же знак, что и изменение потенциальной энергии. Поскольку при образовании молекулы полная энергия понижается, то это сопровождается понижением потенциальной энергии. Одновременно кинетическая энергия повышается, но ее эквивалентное изменение вдвое меньше по величине ($G > 0$!). Таков общий баланс изменений

энергии, сопровождающих образование молекулы. На этом фундаменте должен строиться дальнейший детальный анализ.

Теорема Гельмана-Фейнмана гласит, что для точной и хартри-фоковской волновой функции справедливо соотношение

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \Psi dV, \quad (3.25)$$

где λ - некоторый параметр, от которого зависит энергия.

Применение соотношения (3.25) к изучению сил, действующих в молекуле (Гельман, 1936, Фейнман, 1939) известно под названием **электростатическая теорема**. В качестве параметра используются ядерные координаты: $\lambda = \mathbf{R}_a$. Кинетическая энергия электронов и межэлектронное взаимодействие от координат ядер зависят не явно. Поэтому в этом случае (3.25) дает для ядра a молекулы:

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_a} = Z_a \int \rho(\vec{r}) \frac{(\vec{R}_a - \vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta (\neq a)} Z_a Z_\beta \frac{\vec{R}_a - \vec{R}_\beta}{R_{a\beta}^3}, \quad (3.26)$$

где $\rho(\vec{r}) = \Psi^* \Psi$ – электронная плотность.

Производная $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_a}$ описывает силу, действующую на ядро в молекуле. Ее компонента по одной из осей координат равна

$$F_{xa} = -Z_a \int \rho(\vec{r}) \frac{(x_a - x)}{|\vec{R}_a - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta (\neq a)} Z_a Z_\beta \frac{x_a - x_\beta}{R_{a\beta}^3}. \quad (3.27)$$

Можно заключить, что силу, действующую на ядро a , можно рассматривать классически как сумму электростатического взаимодействия ядра a с электронной плотностью ρ и с другими ядрами. Поэтому теорему Гельмана-Фейнмана, записанную в форме (3.26), называют также электростатической теоремой.

Из сказанного следует интересный и важный вывод. В классической электростатике показано, что статическая система электрических зарядов не может быть в равновесии (теорема Ирншоу). Тем не менее, если энергия стационарна и получена с помощью вариационного принципа, то ее значение вычисленное как среднее от гамильтониана (как требует квантовая механика) и таковое, вычисленное интегрированием сил, действующих на ядра, по мере их сближения из бесконечности в равновесное положение (т.е. классически), эквивалентны. Это означает, что квантовохимически “правильная” электронная

плотность, отвечающая минимуму энергии, в принципе, позволяет получить корректное значение энергии классически с помощью соотношения:

$$E = \langle V_{\text{HH}} \rangle - \sum Z_a (\rho_{\mu 0} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}, \lambda)}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} dV d\lambda) \quad (3.28)$$

(λ_0 характеризует значение, ниже которого система перестает быть стабильной).

В равновесных системах силы, действующие на ядра, равны нулю и анализируя соответствующее электронное распределение, можно выявить некоторые черты химической связи (Берлин, 1951). Рассмотрим применение силового подхода к двухатомным молекулам. Введем величину

$$f(r) = \frac{Z_1}{r_1^2} \cos\theta_1 + \frac{Z_2}{r_2^2} \cos\theta_2, \quad (3.29)$$

являющуюся проекцией на межъядерную ось полной кулоновской силы, действующей в точке \mathbf{r} на ядра с зарядами Z_i со стороны единичного отрицательного заряда. θ - угол между направлением кулоновской силы, действующей на ядро 1 или 2 и межъядерной осью. С помощью этой величины силу $F(\mathbf{R})$, действующую на ядра, разделенные расстоянием R , можно записать через ЭП в виде:

$$F(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(r) \rho(r) dV \quad (3.30)$$

В равновесии $R=R_e$ и $F(R_e)=0$. Если принять, что $\rho(\mathbf{r}) > 0$ (отвлекаясь от того, что эта функция описывает распределение отрицательного заряда), то знак вклада в значение силы $F(R)$ в каждой точке \mathbf{r} определяется знаком проекции полной силы $f(\mathbf{r})$ в этой точке. Отрицательный заряд в областях, где $f(\mathbf{r}) > 0$, уменьшает значение F ("связывает" ядра), а в областях, где $f(\mathbf{r}) < 0$, увеличивает значение F . Области, в которых $f(\mathbf{r}) > 0$ и $f(\mathbf{r}) < 0$, называются связывающими и антисвязывающими, соответственно.

В итоге, пространство молекулы можно разделить на связывающую область, в которой ЭП создает электростатические силы, действующие на ядра по направлению друг к другу, и на антисвязывающую область, в которой силы, действующие на ядра, стремятся их раздвинуть. Граничная поверхность, разделяющая связывающую и антисвязывающую области, определяется условием

$$F_{\text{xa}} = F_{\text{xb}} \quad (3.31)$$

Для гомоядерной двухатомной молекулы эта поверхность имеет вид двухплоскостного гиперboloида. Области связывания и антисвязывания на плоскости для некоторых молекул показаны на рис.3.15 и 3.16.

Взаимодействие пары атомов сопровождается индуцированием на каждом из них дипольного момента; электронные плотности атомов при этом несколько смещаются друг к другу. Очевидно, что для стабильности системы необходимо, чтобы ЭП в связывающей области при $R=R_e$ создавала силы, компенсирующие отталкивание ядер и действие на ядра ЭП в антисвязывающих областях. Исследуем этот вопрос. В большинстве случаев, показанных на рис. 3.8-3.11, образование химической связи сопровождается накоплением ЭП в пространстве между ядрами, которое и отождествляется со связывающей областью: электронный заряд в этом районе стремится приблизить ядра друг к другу. Электроны, находящиеся вне межъядерной области, наоборот стремятся удалить ядра друг от друга, поэтому эти области часто определяют как антисвязывающие. На основании этих аргументов ранее считалось, что требование $\delta \rho > 0$ в связывающей области является необходимым (но недостаточным) для образования стабильной системы. Однако имеются примеры таких реально существующих систем, как молекула F_2 , для которых характерно наличие минимумов $\delta \rho$ в межъядерном пространстве. Можно привести и обратный пример. Вид стандартной карты $\delta \rho$ для неустойчивой молекулы Be_2 топографически аналогичен картам для стабильных двухатомных молекул, таких как O_2 или N_2 .

Помимо этого, можно считать твердо установленным, что в некоторых двухъядерных молекулах $\delta \rho > 0$ не только в межъядерном пространстве: максимумы $\delta \rho$ концентрируются, например, за ядрами. Другими словами, при образовании системы из атомов электроны перетекают и в несвязывающую (с точки зрения силового подхода) область. Такое перераспределение ЭП для двухатомных молекул подтверждается и экспериментальными данными по дифракции электронов на молекулах в газовой фазе.

Таким образом, возникновение стабильной системы обеспечивается весьма тонким балансом сил, действующих на ядра, и соответствующим перераспределением ЭП. Анализ этих сил с позиции перераспределения ЭП, происходящего при образовании химической связи, выявил следующее. Силу, действующую на ядро в двухатомной молекуле, можно записать через ЭП промолекулы $\rho_{\text{пром}}$ и деформационную ЭП $\delta \rho$ в виде

$$F(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(r) \rho_{\text{пром}}(r) dV - \frac{1}{2} \int f(r) \delta \rho(r) dV . \quad (3.32)$$

Поскольку функция $\rho_{\text{пром}}$ знакопостоянна (положительна с учетом ранее принятого знака для ρ) во всем пространстве, а $\delta \rho$ — знакопеременная функция, совпадение областей, в которых f и $\delta \rho$ имеют одинаковые знаки, должно способствовать стабилизации системы. По этой причине, в частности,

области $\delta \rho < 0$ в антисвязывающей в силовом смысле области за атомными ядрами на самом деле отвечают связыванию. И, действительно, на картах $\delta \rho$ многих молекул имеются минимумы за ядрами на продолжениях линий связи (см., например, рис. 3. 9 - 3.11).

Проанализируем различие в природе связывания в молекулах N_2 и F_2 . В первой из них (рис. 3.8) на карте стандартной $\delta \rho$ наблюдается существенная концентрация избыточной ЭП вблизи межъядерной оси и на ее продолжении за ядрами. Во второй молекуле (рис. 3.8) имеются минимумы $\delta \rho$ между и позади ядер. Это приводит к различиям в подынтегральных выражениях в последнем члене в выражении (3.27), которые иллюстрирует рис. 3.17. В N_2 основной вклад в положительное значение интеграла $\int f(\mathbf{r})\delta \rho(\mathbf{r})dV$, отвечающее связыванию, вносит связывающая область между ядрами, где $f(\mathbf{r}) > 0$ и $\delta \rho(\mathbf{r}) > 0$. Наоборот, в молекуле F_2 основное значение этого интеграла определяется областями позади ядер и областями, тороидально охватывающими линию связи вблизи ядер, где $f(\mathbf{r}) < 0$ и $\delta \rho(\mathbf{r}) < 0$. В обеих молекулах важное значение имеют деформации ЭП вблизи атомных ядер, где их характер совершенно различен. Отсюда ясно, что при анализе химической связи нужно рассматривать не только межъядерное пространство, но и распределение ЭП во всех областях исследуемой системы.

Недостатком анализа, основанного на выражении (3.27), является использование не подчиняющихся вариационному принципу функций $\rho_{\text{пром}}$ и $\delta \rho$, поэтому вычисляемые с их помощью компоненты силы могут оказаться физически бессмысленными. В связи с этим иногда целесообразно рассчитывать функции (3.27) для отдельных молекулярных орбиталей: это позволяет соотнести их со связывающими, несвязывающими и антисвязывающими МО. Соответствующие силы имеют в этом случае ясный смысл.

Другой существенный дефект силового подхода в том, что если явно учесть, что ЭП системы ρ везде отрицательна (а не положительна, как это предполагалось выше), то связывающие и антисвязывающие области следует поменять местами, поскольку заряд ядер остается строго положительным.

Укажем, что силовой подход непригоден для рассмотрения метастабильных состояний, энергия которых выше энергии отдельных атомов: ведь значение силы, действующей на ядро, и в этом случае может быть равным нулю. На вершине энергетического барьера химической реакции, разделяющего исходные и конечные продукты, сила также равна нулю.

Концепция силового связывания не может исчерпывающим образом объяснить возникновение или отсутствие химической связи, поскольку она не позволяет сделать какие-либо выводы относительно изменения кинетической энергии при образовании связи. Перераспределение ЭП, однако, происходит таким образом, что минимизируется полная энергия. Чтобы описать этот процесс, необходимо привлечение иного, энергетического, подхода к анализу природы химической связи.

Первый обстоятельный энергетический анализ, касающийся природы ковалентной связи, принадлежит Рюденовскому, рассматривавшему молекулу H_2 и ион H_2^+ . Его выводы кратко могут быть суммированы следующим образом. Конструктивная интерференция атомных волновых функций при уменьшении расстояния между атомами приводит к уменьшению кинетической энергии электронов относительно отдельных атомов вследствие уменьшения градиента соответствующих орбиталей. Электронный заряд при этом смещается из областей близ ядер, где потенциал низок, в межъядерное пространство (см. рис. 3.7), увеличивая потенциальную энергию системы. Одновременно ЭП в непосредственной близости от ядер возрастает, в результате чего кинетическая энергия соответствующих электронов увеличивается, а потенциальная - уменьшается. Суммарная энергия системы оказывается ниже, чем у совокупности исходных атомов, причем общий выигрыш в энергии обусловлен понижением кинетической энергии вследствие химического взаимодействия.

Последний вывод, однако, не согласуется с требованием теоремы вириала, согласно которой при образовании стабильной системы из атомов изменение кинетической энергии в среднем положительно, а потенциальной - отрицательно.

Распределение плотностей кинетической и потенциальной энергий электронов в общем случае имеет более сложный характер. Изучая этот вопрос, Бейдер обнаружил, что плотность кинетической энергии при ортогональном преобразовании базиса молекулярных орбиталей (при переходе к базису естественных орбиталей, в котором матрица плотности диагональна) имеет вид:

$$T(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) + G(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

$$\text{Здесь } G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i \nabla \cdot \nabla \rho_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\nabla \cdot \nabla \Gamma^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} = \frac{1}{8} \sum_i \frac{\nabla \rho_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i(\mathbf{r})},$$

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \rho_i^2(\mathbf{r}), \quad (3.34)$$

λ_i - числа заселенности естественных орбиталей. Величина $g(\mathbf{r})$ есть квазиклассическая положительная плотность кинетической энергии, фигурирующая в теореме вириала (3.18). Второй член в (3.33) описывает квантовомеханический вклад в полную плотность кинетической энергии $t(\mathbf{r})$: он имеет разный знак в разных областях пространства. Как мы теперь видим, в теорему вириала (3.18) входят оба эти кинетических члена. Интеграл от $(\hbar^2/4m) \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ по всему пространству равен нулю, поэтому среднее значение кинетической энергии T равно среднему значению g , обозначаемому как G .

Для анализа компонент энергии связи введем параллельную

$$T_{\parallel} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \psi \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| \psi \right\rangle \quad (3.35)$$

и перпендикулярную

$$T_{\perp} = \frac{1}{2} \left(\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right\rangle \right) = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right| \psi \right\rangle \quad (3.36)$$

составляющие средней кинетической энергии. Для сферического (изолированного) атома $T_{\parallel} = (1/2)T_{\perp}$ и $\delta = (T_{\perp} - T_{\parallel})/T = 1/3$. Для связанных систем отклонение индекса деформации σ от атомного значения $1/3$ может служить мерой изменений компонент кинетической энергии, произошедших при образовании химической связи.

Как видно из выражения (3.34), для одноэлектронной молекулы H_2^+ , кинетическая энергия полностью определяется градиентом ЭП $\nabla \rho$. Однако уже для двухэлектронной молекулы H_2 разложение по естественным орбиталям дает лишь 98% полной ЭП и её кинетическая энергия только приближенно определяется $\nabla \rho$. Из-за накопления ЭП между ядрами в молекуле H_2 компонента $\nabla \rho$, параллельная линии связи, мала, величина $g(\mathbf{r})$ в этом районе уменьшается по мере продвижения от ядер к центру связи (рис. 3.16); соответственно уменьшается и вклад в T параллельного линии связи градиента ЭП. Перпендикулярная составляющая градиента ЭП здесь намного больше параллельной из-за сжатия ЭП по направлению к линии связи. За ядрами обе компоненты $\nabla \rho$ дают большой вклад в $g(\mathbf{r})$, так как ЭП здесь увеличивается примерно одинаково при приближении к ядру. Изменение $G(r)$ по отношению к отдельным атомам между ядрами отрицательно. Такое поведение компонент плотности кинетической энергии отражается и на их средних значениях. В равновесной молекуле H_2 $T_{\parallel}(R_e) < (1/2)T_{\perp}(R_e)$, тогда как $T_{\parallel}(\infty) < (1/2)T_{\perp}(\infty)$ и $T_{\perp}(R_e) < (1/2)T_{\perp}(\infty)$. Индекс деформации $\sigma = 0.4740$, т.е. в молекуле H_2 он больше атомного значения $1/3$. Примечательно, что наименьшее значение T_{\parallel} отвечает в H_2 не равновесному расстоянию (1.4 а.е.), а значению 2.0 а.е. Тем не менее, и при равновесном состоянии $T_{\parallel} = 0.3043$ а.е., т.е. меньше атомного значения 0.3333 а.е. Однако при $R < 2.0$ а.е. начинает заметно возрастать величина T_{\perp} . Поэтому в стабильной молекуле H_2 кинетическая энергия будет увеличиваться за счет увеличения G_{\perp} , а в силу теоремы вириала это повлечет за собой уменьшение потенциальной энергии. Рюденберг же рассматривал только составляющую кинетической энергии, параллельную линии связи, и его выводы, следовательно, неполны.

Как впоследствии оказалось, анализ, основанный на двух специфических системах - молекулах H_2 и H_2^+ , вообще нельзя перенести на другие, более сложные системы. В этих молекулах в основном состоянии электроны занимают только связывающие МО, не имеющие узлов, в них нет π -связей, неподеленных пар и т.д. Поэтому рассмотрим несколько более общих случаев.

В нестабильной системе He_2 электронами заняты связывающая и разрыхляющая МО и деформационная ЭП в пространстве между ядрами, отражая действие принципа Паули, отрицательна. В этой области как $g_{\parallel}(\mathbf{r})$, так и $g_{\perp}(\mathbf{r})$, а значит и T_{\parallel} и T_{\perp} увеличены по сравнению с атомными значениями, причем T_{\parallel} увеличивается при сближении атомов несколько сильнее, чем T_{\perp} . Из-за этого индекс деформации при $R=2.0$ а.е. Равен $\delta=0.290$, т. е. меньше атомного значения $1/3$, и плотность кинетической энергии в межъядерном пространстве He_2 систематически выше, чем у отдельных атомов. Таким образом, в He_2 нет, как в H_2 , областей пространства, где аккумуляция ЭП понижает потенциальную энергию и одновременно дает низкую кинетическую энергию.

Молекула N_2 дает пример многоэлектронной системы общего вида, где $g(\mathbf{r})$ нельзя и приближенно связать с $\nabla \rho(\mathbf{r})$, поскольку сумма орбитальных градиентов плотности не сводится к градиенту их суммы. Распределение $g(\mathbf{r})$ в межъядерном пространстве определяется как связывающими, так и разрыхляющими МО, занятыми электронами (рис. 3.19). Наличие узловых поверхностей у разрыхляющих σ -МО в центре межъядерного расстояния приводит здесь к заметному вкладу их градиента в компоненту плотности кинетической энергии, параллельную линию связи. π -МО также дает вклад в $g_{\parallel}(\mathbf{r})$. Таким образом, размягчение $\nabla \rho$ в таких системах еще не означает малости компоненты плотности кинетической энергии $g_{\parallel}(\mathbf{r})$.

Профиль разности $\delta g(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r})_{\text{мол}} - \sum g_{\text{атом}}(\mathbf{r})$ показывает, что δg в центре межъядерного пространства, где в N_2 аккумулируются электроны, увеличивается по сравнению с отдельными атомами. В окрестностях ядер картина распределения δg сложнее: плотность кинетической энергии оказывается отрицательной как в области уменьшения ЭП, со стороны связывающей (в силовом подходе) области, так и в областях концентрации ЭП позади ядер, т. е. в антисвязывающих областях, отождествляемых с положением неподеленных электронных пар атомов N. Таким образом, концентрация электронов вдоль оси двухатомной молекулы в антисвязывающих областях понижает кинетическую энергию относительно отдельных атомов. Интересно, что такое сложное распределение плотности кинетической энергии приводит в итоге к тому, что в молекуле N_2 индекс деформации $\delta=0.3331$, т. е. он практически не отличается от атомного значения.

Таким образом, кинетическая энергия в многоэлектронных системах распределена совершенно иначе, нежели в молекуле H_2 . Размягчение градиента ЭП вдоль линии связи не является существенным фактором при образовании связи. Следовательно, молекула H_2 не может служить образцом при изучении природы химической связи. Более того, как видно из приведенных выше выражений, плотность кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ зависит не только от градиентов естественных орбиталей, но и от лапласиана ЭП. В некоторой точке пространства знаки $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ и $g(\mathbf{r})$ могут как совпадать, так и отличаться, причем знак $g(\mathbf{r})$ зависит от знака произведения $\nabla \phi \cdot \nabla \phi^*$. Для образования

химической связи необходима благоприятная контраградиентность орбиталей, описывающих связь.

Для анализа причин возникновения химической связи необходимо рассматривать не только центральные области вдоль межъядерных векторов, но и ЭП вблизи ядер. ЭП именно в этих областях в основном определяет величины сил, действующих на ядра, а общая картина $\delta \rho$ отражает изменения полной ЭП, приводящие к обсуждавшимся выше изменениям энергии. Рюденберг высказал мнение, что вблизи ядер происходит сжатие ЭП, увеличивающее кинетическую энергию электронов в этой области. Однако позже было установлено, что такое сжатие характерно лишь для молекулы H_2 . В общем же случае, в молекулах, состоящих из легких атомов от H до F, σ -плотность атомных орбиталей поляризуется в направлении, противоположном дипольной деформации валентных электронных оболочек. В таких молекулах результирующее действие электростатических сил, порождаемых π -МО, почти равно нулю. В согласии с этим выводом именно такое распределение ЭП найдено у σ -МО молекулы N_2 (рис. 3.20).

Силы, действующие на ядра, сильно зависят от числа валентных электронов во взаимодействующих атомах и соответственно от характеристик волновых функций, описывающих эти электроны: главного, орбитального и магнитного квантовых чисел. Именно эти характеристики во многом определяют особенности распределения $\delta \rho$, которые обычно и пытаются соотнести с характером химической связи. При взаимодействии атомов, имеющих 3s- и 3p-электроны во внешней оболочке, конструктивная интерференция в области σ -связи будет более слабой, чем атомов второго периода таблицы Менделеева. Причина этого кроется в большом числе узлов у радиальных волновых функций у первых из них. В то же время, π -взаимодействие атомов в обоих случаях не должно существенно отличаться. Причем, если в системе есть занятые электронами π -орбитали, то они, в основном обеспечивают связывание, поскольку влияние σ -орбиталей в значительной степени взаимно компенсируется.

В таблице 3.5 приведены значения компонент $g_{\parallel}(\mathbf{r}_c)$ и $g_{\perp}(\mathbf{r}_c)$ в критических точках (3, -1) в молекулах с разными типами химической связи. Отношение этих величин отражает отношение компонент кривизны ЭП в критической точке связи. Оказалось, что для атомных взаимодействий ковалентного типа $g_{\parallel}(\mathbf{r}_c) < g_{\perp}(\mathbf{r}_c)$, тогда как для взаимодействий ионного типа $g_{\parallel}(\mathbf{r}_c) > g_{\perp}(\mathbf{r}_c)$. Кроме того, плотность кинетической энергии, приходящаяся в критической точке (3, -1) на единицу электронного заряда, $g(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c) > 1$ для взаимодействий ионного типа и $g(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c) < 1$ для взаимодействий ковалентного типа. Это означает, что если положительная кривизна ЭП велика в результате сжатия ЭП к ядрам, то величина $g(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ также достаточно велика, причем величина ее компоненты, параллельной линии связи, превышает величину перпендикулярной компоненты. Для ковалентных взаимодействий наблюдается обратная картина и

отношение $g(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ мало. Значение $g(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ для молекулы H_2 аномально мало: эта молекула нетипична и в этом случае.

Интересное поведение демонстрирует плотность кинетической энергии молекулы F_2 . В критической точке связи $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) = 0.233$, $\lambda_1 = \lambda_2 = -0.731$, $\lambda_3 = 1.694$ а.е. Отношение $g(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ равно 0.86, как и в молекуле N_2 , однако $g_{\perp}(\mathbf{r}_c)/g_{\parallel}(\mathbf{r}_c) = 0.751$, что значительно меньше, чем в случае атомных взаимодействий ковалентного типа.

Резюмируя, следует подчеркнуть, что электростатические эффекты можно считать первопричиной образования химической связи из-за связывающих сил, действующих на ядра в промолекуле. Однако конкретный тип образующейся химической связи, определяемый сортом и числом взаимодействующих атомов, формируется под контролем принципа Паули в результате квантовомеханической интерференции электронных атомных облаков, которая может носить как конструктивный, так и деструктивный характер. Результирующее распределение ЭП отражает совокупность этих факторов и определяет энергетические особенности образовавшейся химической связи. Именно поэтому характеристики ЭП используются для идентификации химических связей.

3.4. Многоатомные молекулы

Молекулы, образованные из нескольких атомов, характеризуются, в общем случае, нелинейной и неплоской ядерной конфигурацией. МО этих молекул представляют собой делокализованные одноэлектронные функции, построенные из АО разных атомов (канонические МО). Эти функции не позволяют объяснить строение молекул, трансферабельность и аддитивность свойств функциональных групп. Чтобы проанализировать структуру и химическую связь в таких молекулах, существует ряд полуколичественных или качественных понятий. Рассмотрим основные из них.

3.4.1. Локализация и гибридизация орбиталей

Рассматривая метод Хартри-Фока-Рутана, мы уже отмечали, что получаемые многоэлектронная волновая функция и энергии инвариантны относительно линейного ортогонального преобразования \mathbf{A} (преобразования, не меняющего длин векторов и углов между ними и переводящего один ортонормированный базис в другой ортонормированный) занятых электронами спин-орбиталей. Воспользуемся этим свойством и построим из канонических МО ϕ_j с помощью ортогонального преобразования другой набор МО $\phi_i = \sum A_{ij} \phi_j$, причем потребуем, чтобы новые МО отвечали критерию

$$\iint \phi_i^2 (1/4\pi \varepsilon_0 r_{ij}) \phi_j^2 = \min, \quad (3.37)$$

для каждой пары электронов i и j . Это эквивалентно переходу к локализованным молекулярным орбиталям (ЛМО), описывающим электроны остова,

локализованные на связях электроны, неподеленные электронные пары и т.д. Кулоновское взаимодействие электронов на одной и той же ЛМО максимально, а обменное взаимодействие между электронами на разных ЛМО минимально.

Рассмотрим пример молекулы метана CH_4 . Четыре связывающие валентные канонические МО в минимальном базисе охватывают все пять ядер молекулы и имеют вид:

$$\downarrow \phi_1 = a(\text{C}2s) + b(1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2 + 1s\text{H}_3 + 1s\text{H}_4)$$

$$\downarrow \phi_2 = a(\text{C}2p_x) + b(1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2 - 1s\text{H}_3 - 1s\text{H}_4)$$

$$\downarrow \phi_3 = a(\text{C}2p_y) + b(1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2 + 1s\text{H}_3 - 1s\text{H}_4) \quad (3.38)$$

$$\downarrow \phi_4 = a(\text{C}2p_z) + b(1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2 - 1s\text{H}_3 + 1s\text{H}_4)$$

Локализованные на связях С-Н двухцентровые МО, показанные на рис. 3.21, имеют вид:

$$\phi_1 = (a/2)[\text{C}2s + \text{C}2p_x + \text{C}2p_y + \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1$$

$$\phi_2 = (a/2)[\text{C}2s + \text{C}2p_x - \text{C}2p_y - \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1$$

$$\phi_3 = (a/2)[\text{C}2s - \text{C}2p_x + \text{C}2p_y - \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1 \quad (3.39)$$

$$\phi_4 = (a/2)[\text{C}2s - \text{C}2p_x - \text{C}2p_y + \text{C}2p_z] + b1s\text{H}_1.$$

Рис. 3.21

Можно заметить, что вклады от атома С в ЛМО представляют собой линейные комбинации валентных $2s$ и $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ АО. Поскольку молекула CH_4 высокосимметрична, $a=1$ и эти АО, называемые гибридными, эквивалентны и направлены вдоль связей С-Н:

$$h_1 = (1/2)[\text{C}2s + \text{C}2p_x + \text{C}2p_y + \text{C}2p_z]$$

$$h_1 = (1/2)[\text{C}2s + \text{C}2p_x - \text{C}2p_y - \text{C}2p_z]$$

$$h_1 = (1/2)[\text{C}2s - \text{C}2p_x + \text{C}2p_y - \text{C}2p_z] \quad (3.40)$$

$$h_1 = (1/2)[\text{C}2s - \text{C}2p_x - \text{C}2p_y + \text{C}2p_z]$$

Приведенные орбитали известны как sp^3 -гибридные АО.

Концепция гибридизации орбиталей – удобный математический прием, широко применяющийся в структурной химии при трактовке образования ковалентных связей. В общем случае гибридные АО неэквивалентны. Конкретный тип гибридизации АО диктуется геометрией молекулы (не наоборот!), а также

принципом максимального перекрывания орбиталей. Согласно этому принципу наиболее прочные связи образуются в направлении наибольшего перекрывания гибридных АО. Таблица 3.6 иллюстрирует различные случаи гибридизации АО.

Таблица 3.6.

Гибридные орбитали для разных случаев строения молекул

Гибридная орбиталь	Форма молекулы	пример
sp	Линейная	BeH_2
sp^2	Плоская тригональная	BCl_3
sp^3	Тетраэдрическая	CH_4
dsp^2	Плоский квадрат	K_2PtCl_4
d^2sp^3	Октаэдрическая	SF_6
dsp^3	Тригональная бипирамида	PCl_5
d^4sp^3	Додекаэдр	$K_4Mo(CN)_8$

3.4.2. Модель отталкивания электронных пар Гиллеспи и строение молекул

Сиджвик и Пауэлл, основываясь на приближении ЛМО, занятых парами электронов, предложили в 1940г. модель отталкивания электронных пар, которая впоследствии была развита Гиллеспи. Основные идеи этого подхода, приложимого только к соединениям непереходных элементов, сводятся к следующему.

1. Конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки, существующих как на связывающих, так и на несвязывающих МО.
2. Ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

Решение задачи о размещении максимально удаленных друг от друга точек, символизирующих центры тяжести облаков электронных пар, при числе точек от 2 до 12 приводит к возможным конфигурациям связей, перечисленным в табл. 3.6. Соответственно, легко представить геометрию молекул, имеющих такое расположение электронных пар.

Таблица 3.7.

Конфигурация связей центрального атома А в зависимости от числа электронных пар q на его валентных орбиталях

q	Конфигурация	q	Конфигурация
2	Линейная или угловая	8	Квадратная антипризма
3	Равносторонний треугольник	9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами
4	Тетраэдр		
5	Тригональная бипирамида, квадратная пирамида	10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
6	Октаэдр	11	Икосаэдр без одной вершины
7	Октаэдр с дополнительной вершиной		
		12	Икосаэдр

Таблица 3.8. Геометрия структуры молекул типа AX_mE_n без кратных связей в файле cb_t3_8

Существуют простые правила, делающие модель Гиллеспи весьма эффективной.

а) Неподделенная электронная пара занимает больший объем, чем связывающая пара ординарной связи.

б) Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: Е-Е, Е-Х, Х-Х (Е-неподделенная электронная пара, Х-связывающая электронная пара).

в) Объем связывающей электронной пары уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

г) Электронные пары двойной или тройной связей занимают больший объем, чем электронная пара ординарной связи.

Модель отталкивания электронных пар дает приближенный качественный метод предсказания структуры молекул. В последние

годы эта модель нашла обоснование в топологической теории электронной плотности.

3.5.Химическая связь в координационных соединениях

К координационным соединениям относят такие, где можно выделить центральный комплексообразующий атом, связанный с окружающими его несколькими группами атомов. Последние называются лигандами, причем их число превышает число связей, которые может образовывать центральный атом за счет своих неспаренных электронов. Число атомов, непосредственно окружающих центральный, называется координационным числом. Основные типы координационных полиэдров приведены в табл. 3.9. Координационные соединения могут образовываться как непереходными, так и переходными (d- и f-) элементами.

Таблица 3.9.

Основные координационные полиэдры в комплексных соединениях переходных металлов с КЧ центрального атома 2—8

КЧ	Конфигурация связей центрального атома	Тип гибридизации	Пример структуры
2	Линейная	sp, dp	$[Ag(NH_3)_2]^+$; $ZnCo_2(CO)_8$
	Угловая	Ds	
3	Треугольная	sp^2, ds^2, dp^2	$Fe[N(SiMe_3)_2]_3$; $Ni(CO)_3$
	Пирамидальная	d^2p	$Mo(CO)_3$
4	Тетраэдрическая	sp^3, d^3s	$Ni(CO)_4$; $[Co(NH_3)_4]^{2+}$
	Плоская	Dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	Тригональная бипирамида	$d_z^2 sp^3, d^3 sp$	$Fe(CO)_5$
	Квадратная пирамида	$d_x^2 - y^2 sp^3, d^3 sp, d^4 s$	$[MnCl_5]^{2-}$
6	Октаэдрическая	$d^2 sp^3$	$Cr(CO)_6$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
	Тригональная призма	$d^4 sp, d^5 p, d^3 p^3$	$Re[(Ph_2C_2S_2)]_3$
	Пентагональная бипирамида	$D^3 sp^3$	$[Mo(CN)_7]^{5-}$; $[UO_2F_5]^{3-}$

7	Одношапочный октаэдр	$d^5 sp, d^4 sp^2$	$\text{Mo}[(\text{CN}(\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9))]_6$
8	Додекаэдр	$d^4 sp^3$	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
	Квадратная антипризма	$d^5 p^3$	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

Химическая связь в координационных соединениях образуется либо при интерференции дважды занятых электронами АО лигандов и вакантных АО центрального атома (донорно-акцепторная связь), либо при образовании многоцентровых связывающих МО, делокализованных в пределах координационного узла. В зависимости от природы взаимодействующих атомов, возможны различные способы описания химической связи в координационных соединениях. Мы будем рассматривать далее главным образом соединения d-элементов.

3.5.1. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов

Простейший способ описания химической связи в координационных соединениях дает теория кристаллического поля (ТКП). В ее рамках электронное строение комплекса объясняется в терминах возмущения АО центрального атома электростатическим полем лигандов. Это возмущение полагается малым и приводит лишь к расщеплению энергетических уровней d- или f-элемента. Распределение валентных электронов по расщепленным энергетическим уровням центрального атома определяется его сортом, величиной отталкивания этих электронов от лигандов, считающихся отрицательными точечными зарядами, взаимодействием электронов между собой. Таким образом, электронная конфигурация центрального атома *a* рассматривается явно, тогда как лиганды – феноменологически. Возмущение описывается оператором возмущения

$$V = \sum_i \frac{Z_a q_i}{4\pi \epsilon_0 r_{ai}} \quad (3.41)$$

где r_{ai} – расстояние от ядра центрального атома *a* до лиганда *i*.

Для координационных соединений ионов, имеющих в *d*-оболочке один электрон (Ti^{3+} , V^{4+}) характер расщепления уровней можно установить, не проводя точных расчетов. Все АО свободного иона энергетически равноценны, они сохраняют свою эквивалентность и в гипотетическом сферически-симметричном поле лигандов (в этом поле их общий уровень лишь поднят в силу взаимодействия с отрицательно заряженными лигандами над уровнем в свободном ионе на некоторую величину ϵ). В октаэдрическом поле лигандов радиальные части полной волновой функции всех d-АО одинаковы, однако по угловым характеристикам они делятся на две неравноценные группы. К одной из них, трижды вырожденной и обозначаемой t_{2g} , принадлежат d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -АО. Если единственный d-электрон рассматриваемого центрального иона остается в

комплексе на одной из этих орбиталей, он оказывается более удаленным от расположенных по координатным осям одноименно заряженных лигандов, чем в том случае, если бы d^1 -электрон занимал дважды вырожденные e_g -орбитали ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).

Расщепление t_{2g} и e_g -уровней рассматривается как некоторый эмпирический параметр и обозначается Δ или $10Dq$:

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq. \quad (3.42)$$

Принимая за нуль отсчета энергию пятикратно вырожденного энергетического уровня d -электронов в сферически-симметричном поле лигандов ϵ , можно оценить относительную стабилизацию электронов на t_{2g} и дестабилизацию на e_g -уровнях в единицах Dq .

Если все три t_{2g} и два e_g -уровня d -электронов центрального иона заселены электронами, сохраняется сферическое распределение электронной плотности центрального иона и выполняется соотношение, известное как теорема центра тяжести:

$$4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10\epsilon_0. \quad (3.43)$$

Коэффициенты в левой части этого уравнения соответствуют количеству электронов, которые можно разместить на t_{2g} - и e_g -уровнях.

Вводя для энергии стабилизации и дестабилизации обозначения

$$x = \epsilon_0 - E(t_{2g}) \text{ и } y = E(e_g) - \epsilon_0, \quad (3.44)$$

получаем:

$$x = \frac{2}{5} \Delta = 4Dq, \quad y = \frac{3}{5} \Delta = 6Dq. \quad (3.45)$$

При тетраэдрической координации центрального иона также происходит расщепление уровней d -орбиталей, однако при этом положение электрона на e -орбиталях оказывается более выгодным, чем на t -орбиталях. Это можно наглядно объяснить тем, что в тетраэдре лиганды находятся на диагоналях вписанного в сферу куба, а в октаэдре - на его гранях:

$$\Delta_{тетр} = -\frac{4}{9} \Delta_{окт}. \quad (3.46)$$

Представленный качественный подход, основанный на рассмотрении взаимодействий электрона на отдельных d -орбиталях с зарядами лигандов, позволяет получить картину расщепления уровней в полях другой симметрии

(рис. 11.4). Относительные значения расщеплений отдельных уровней можно получить лишь при количественном расчете.

В табл. 3.10 даны представления симметрии d-орбиталей для точечных групп симметрии, отвечающих наиболее важным конфигурациям координационного узла комплексов.

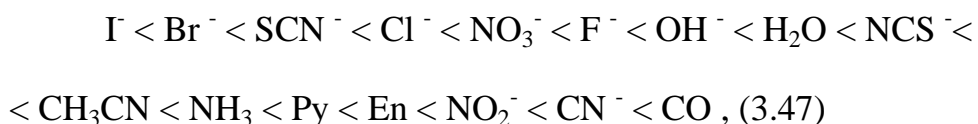
Таблица 3.10 Представления симметрии для d-орбиталей при различных случаях симметрии

координационное число	конфигурация	точечная симметрия	АО и их симметричные обозначения				
			d_z^2	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4	Тетраэдр	T_d	e	e	t_2	t_2	t_2
4	Квадрат	D_{4h}	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e	e
5	Квадратная пирамида	C_{4v}	a_1	b_1	b_2	e	e
5	Тригональная бипирамида	D_{3h}	a_1	e'	e'	e''	e''
6	Октаэдр	O_h	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}

3.5.2. Спектрохимический ряд

Важно получить представление о порядке величин $A = 10Dq$. Эти значения могут быть взяты из экспериментальных данных о спектрах поглощения октаэдрически координированных ионов, обладающих одним электроном в d-оболочке (терм основного состояния 2D). Большой экспериментальный материал по электронным спектрам поглощения комплексов и оценочные расчеты позволили сформулировать ряд правил о зависимости величины $10Dq$ от типа центрального иона и лиганда. Наиболее важное из них правило спектрохимического ряда:

Величина $10Dq$ возрастает слева направо в следующем ряду наиболее характерных лигандов, причем указанный порядок не меняется для различных центральных ионов:



где Py - пиридин; En - этилендиамин.

Отметим еще два достаточно общих положения.

- 1) При одинаковом лигандном окружении наибольшая величина $10Dq$ соответствует комплексам центральных ионов с наибольшими зарядами. Например, $10Dq$ для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ равна $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$, а для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\sim 9700\text{ см}^{-1}$.
- 2) Величина $10Dq$ для комплексов ионов переходных металлов, принадлежащих к разным периодам периодической системы, но имеющих одинаковую электронную оболочку, примерно постоянна при однотипном лигандном окружении.

3.5.4 Комплексы сильного и слабого полей. Магнитные свойства комплексов

Оценка величины $10Dq$ и относительных энергий расщеплений d-орбиталей позволяет подойти к простому, но достаточно надежному описанию распределения нескольких электронов по d-орбиталям центрального иона. Ясно, что результат этого распределения электронов в незамкнутой оболочке определит число неспаренных электронов в комплексе и, следовательно, его магнитные свойства.

Как и в случае многоэлектронных атомов, необходимо учесть и количественно оценить два главных эффекта, действующих часто в противоположных направлениях: стремление электронов образовать полностью заполненную оболочку и тенденцию к образованию электронной конфигурации с максимальным числом неспаренных спинов.

Рассмотрим вначале правильную октаэдрическую конфигурацию лигандов относительно центрального иона. Расщепление уровней энергии d-орбиталей в этой конфигурации показано на рис. 11.2. Нетрудно видеть, что для случаев одного, двух и трех электронов возможен только один вариант размещения электронов, показанный схематически в табл. 11.5. Для конфигураций d^8 и d^9 (как и для d^{10}) есть только один способ размещения электронов на t_{2g} и e_g -уровнях, при котором требования максимальной мультиплетности и максимального количества электронов на низшем энергетическом уровне удовлетворяются одновременно. Однако для d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -электронных конфигураций возможен выбор между двумя способами размещения. Они отличаются тем, что в первом случае низший t_{2g} -уровень заселяется настолько полно, насколько это допускает общее число электронов. Во втором варианте определяющим служит требование наибольшего числа неспаренных электронов. Ясно, что выбор между этими двумя возможностями заполнения электронной оболочки центрального иона будет в основном зависеть от величины расщепления t- и e-уровней (трижды и дважды вырожденных соотв.), т. е. от параметра $10Dq$. Если эта величина большая, как для лигандов,

находящихся в правой части спектрохимического ряда, то центральный ион сформирует электронную оболочку с наибольшим числом электронов на нижнем t-уровне. Этот вариант соответствует сильному электростатическому полю лигандов, сами лиганды, создающие такое поле, называют лигандами сильного поля, а комплексы - низкоспиновыми.

При относительно малых величинах расщеплений, возникающих в слабых полях лигандов (левая часть спектрохимического ряда), тенденция к образованию термов с максимальной мультиплетностью оказывается преобладающей. Этот вариант отвечает случаю слабого поля лигандов, комплексы такого типа называются высокоспиновыми.

Приведенные в табл. 3.11 теоретически ожидаемые величины магнитных моментов рассчитаны в предположении, что они имеют чисто спиновую природу и зависят только от числа неспаренных электронов. Из сравнения с приведенными экспериментальными величинами для различных лигандных окружений видно, что, хотя в комплексах центральных ионов с большим числом d-электронов и наблюдаются заметные отклонения вследствие спин-орбитального взаимодействия, тем не менее по величине магнитного момента комплекса практически всегда можно установить количество неспаренных электронов центрального иона и отнести комплекс к высокоспиновому или низкоспиновому типу.

Так, например, для комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$ магнитный момент $\sim 6,0\beta$ м, определенный экспериментально в растворе, согласуется с магнитным моментом, ожидаемым для высокоспинового комплекса с пятью неспаренными электронами, а также с тем, что величина $10Dq$ для фтора, находящегося в левой части спектрохимического ряда, равна $13\,900\text{ см}^{-1}$. Для другого комплекса железа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $10Dq \sim 30\,000\text{ см}^{-1}$ и его магнитный момент равен $1,8\beta$ м.

Для тетраэдрических комплексов также возможен простой анализ, аналогичный описанному выше для октаэдрических комплексов. Хотя для некоторых конфигураций d-электронов в тетраэдрическом поле лигандов теоретически можно ожидать низкоспиновые состояния комплексов, однако следует иметь в виду соотношение (11.7). Оно указывает, что тетраэдрическое поле лигандов является весьма слабым по сравнению с октаэдрическим. Действительно, низкоспиновые тетраэдрические комплексы неизвестны даже для лигандов, находящихся в самой правой части спектрохимического ряда.

Тетрагональное искажение октаэдрической конфигурации координационного узла снимает, как видно из рис. 11.4, вырождение e_g -орбиталей октаэдра.

3.5.4. Энергия стабилизации кристаллическим полем

Представления о сильных и слабых полях лигандов, а также данные об относительных энергиях d-орбиталей в полях различной симметрии привлекаются в рамках ТКП для объяснения предпочтительности того или

иного типа координации в зависимости от электронной конфигурации центрального иона. С этой целью вводят понятие энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). ЭСКП оценивается по отношению к нерасщепленному электронному уровню в поле лигандов сферической симметрии (табл. 3.12). Необходимо установить электронную конфигурацию центрального иона в сильном или слабом поле лигандов и подсчитать общую энергию электронов. Результаты таких подсчетов сведены в табл. 3.13. При использовании этих данных следует иметь в виду что нельзя прямо сравнивать ЭСКП для низко- и высокоспиновых комплексов. В последнем случае нужно учесть, что электроны центрального иона стремятся занимать отдельные орбитали и на каждый электрон выигрывается энергия, равная обменному интегралу K_{ij} , что частично компенсирует или даже превышает потерю в орбитальной энергии. Кроме того, необходимо помнить о приближенности основных положений ТКП, поэтому при оценке ЭСКП более важно учитывать не численные результаты, а тенденции.

Таблица 3.13. ЭСКП для комплексов центральных ионов с различными электронными конфигурациями (в единицах Dq) в различных полях лигандов

Поскольку тетраэдрические комплексы сильных полей неизвестны, данные расчета для них не приводятся.

Из табл. 3.13 ясно, что для d^0 -, d^{10} -электронных конфигураций, а также для конфигурации d^5 в случае слабого поля лигандов ЭСКП равно нулю. Поэтому для комплексов соответствующих центральных ионов характерны лишь октаэдрическая и тетраэдрическая (четыре лиганда) координации, ожидаемые на основании модели отталкивания электронных пар. Тетраэдрическую координацию имеют ионы $[\text{FeCl}_4]^{1-}$, MnO_4^- , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Вообще тетраэдрическая координация - относительно редкий (по сравнению с плоской) случай структуры координационных соединений. Наиболее характерные примеры известны для комплексов центральных ионов типа d^7 , например $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Стабилизация тетраэдрического координационного узла для ионов понятна из сравнения ЭСКП такого узла с октаэдрическими и плоскими в слабом поле. Табл.3.13 показывает также особую устойчивость октаэдрического полиэдра для ионов d^6 в сильном поле и плоского – для ионов d^9 .

3.5.5. Теория поля лигандов

Теория кристаллического поля, рассматривающая только АО центрального иона в поле точечных лигандов, неприменима к π -комплексам, к донорно-акцепторным связям, к анализу деталей связывания в комплексах. Наиболее общий подход к рассмотрению электронной структуры комплексов связан с расчетами волновых функций комплекса как целого. Для координационных соединений обобщения, полученные на основе метода МО, называются теорией поля лигандов. Главная особенность ее состоит в том, что ввиду обычно высокой симметрии координационного узла МО молекулы или иона

координационного соединения классифицируются по симметричным свойствам и принципиальную схему их образования из орбиталей лигандов часто можно построить, не проводя конкретных расчетов.

МО координационных соединений с лигандами, имеющими σ -орбитали.

Рассмотрим вначале случай комплексов, образуемых лигандами L типа $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, MN_3 , H_2O , OH^- , H^+ , которые используют для связывания с центральным атомом металла неподеленной гибридной пары электронов или пары электронов на s-орбитали (гибрид-ион). Наиболее характерный тип координации - октаэдрический. Координационные связи в комплексе ML_6^{k+} , где M - переходный металл, образуются при донировании электронов с σ -орбиталей лигандов на вакантные 3d-, 4s-, 4p-орбитали металла (для атома металла третьего периода). Чтобы рассчитать валентные МО комплекса, выберем координатные оси, как показано на рис. 11.11, расположив вдоль них лиганды.

Полный базис валентных АО состоит из 15 орбиталей: девяти - металла, шести - лигандов. Только такие комбинации лигандных АО будут формировать МО с различными орбиталями металла. Соответствующие комбинации σ -АО лигандов называются групповыми орбиталями). Они представлены в табл. 3.14.

Таблица 3.14.

Валентные орбитали металла и групповые орбитали лигандов в октаэдрическом комплексе ML_6^{k+} (связывающие комбинации)

Металл	Лиганд	Представление симметрии
4s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}
4p _x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	t_{1u}
4p _y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	
$3d_z^2$ ($3d_{x^2-y^2}^2$)	$\frac{1}{\sqrt{12}}(-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$	
$3d_{x^2-y^2}^2$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	e_g
$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$	-	t_{2g}

Рис. 11.12,*а* иллюстрирует выбор групповой орбитали e -симметрии, комбинирующейся с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью металла. Из рис. 11.12,*б* ясно, почему любая комбинация σ -АО лигандов дает нулевое перекрывание с d -орбиталями металла типа t_{2g} .

На рис. 11.13 показана качественная корреляционная диаграмма МО октаэдрического комплекса, согласующаяся с данными прямых расчетов электронного строения разнообразных комплексов ML_6^{K+} . Из нее следует, что в комплексе, образованном σ -лигандами и центральным атомом переходного металла, имеется шесть связывающих (a_{1g} , t_{u1} , $1e_g$) и три несвязывающих (t_{2g}) валентных электронных уровня, на которых можно разместить 18 электронов. Если каждый из шести лигандов октаэдрического комплекса вносит по 2 σ -электрона, то устойчивой конфигурацией центрального иона или атома будет 6-электронная.

В согласии с теорией кристаллического поля граничными орбиталями комплекса являются орбитали t_{2g} и $2e_g$ -типа. Однако если t_{2g} -орбитали в случае комплексов с σ -лигандами действительно представляют собой локализованные d -орбитали центрального атома, то $2e_g$ -орбитали делокализованы и содержат вклад орбиталей лиганда. Поскольку эти орбитали имеют антисвязывающий характер, их заселение ведет к разрыхлению связей $M-L$. Так, для низкоспинового комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, в котором $2e_g$ -орбитали не заселены, длины связей $Co-N$ равны 1.94 Å, тогда как в высокоспиновом комплексе $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, где эти орбитали заполняются, длины связей $Co-N$ увеличиваются до 2.11 Å.

МО координационных соединений с лигандами, имеющими p - и π -орбитали.

В общем случае лиганды L , например галогены, могут образовывать связи с центральным ионом также за счет своих p -АО, оси которых ориентированы перпендикулярно связям $M-L$. При этом создается возможность π -связывания двух типов. На рис. 11.14, показаны два вида групповых π -орбиталей лигандов.

Групповые орбитали первого типа способны образовать π -МО комплекса при перекрывании с p -АО металла. Групповые орбитали лигандов способны к перекрыванию с t_{2g} -АО металла. Учет π -связывания приводит к включению этих орбиталей в комплексах типа $[CoF_6]^{3-}$ в связывающие и антисвязывающие комбинации с орбиталями лигандов, тогда как в комплексах типа $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ t_{2g} -орбитали имеют несвязывающий характер. Именно этот эффект объясняет возможность образования дативных связей металла с лигандами, обуславливающих передачу электронной плотности с заполненных t_{2g} -АО металла на вакантные p - и π^* -орбитали лиганда.

Другая особенность образования связей центрального атома металла с лигандами, обладающими p -орбиталями, состоит в том, что последние образуют отдельную систему $p\pi$ -орбиталей t_{2u} -симметрии. Они вместе с σ -орбиталями

той же симметрии могут взаимодействовать с р-АО (t_{1u}) центрального атома металла. Поскольку σ -перекрывание намного больше, чем π -перекрывание, можно в первом приближении пренебречь π -взаимодействием и отнести р π -ряд лигандных орбиталей t_{1u} -симметрии к несвязывающему типу. Это дает возможность рассматривать комплексы с заполненными электронами р-орбиталями (галогены) в рамках схемы, представленной на рис.11.13).

Наиболее важен эффект взаимодействия d-АО центрального атома металла с вакантными π^* -орбиталями лигандов CO и CN в карбонильных и цианидных комплексах. На рис. 11.15 показана структура одной из t_{2g} -МО гексакарбонила хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$, образующейся при перекрывании d_{xy} -АО металла с антисвязывающими π^* -МО оксида углерода. Центральный атом в $\text{Cr}(\text{CO})_6$ лежит в центре почти идеального октаэдра из атомов O и образует с лигандами как σ -, так и π -связи. На рис. 11.16 дана корреляционная диаграмма МО гексакарбонила хрома, построенная с учетом π - и π^* -орбиталей лиганда.

Для большей ясности σ -орбитали различных типов даны в виде одного общего уровня. Расщепления, вызываемые взаимодействиями АО металла с π -орбиталями лигандов, которые можно скомбинировать в групповые орбитали, пользуясь соображениями симметрии, сравнительно малы. Как и в случае лигандов с р-орбиталями, можно рассматривать эти взаимодействия (за исключением t_{2g} - π -взаимодействия) как второстепенные по сравнению с взаимодействиями d- σ -типа. В то же время эффект примешивания π^* -орбиталей лиганда к t_{2g} -орбиталям металла играет важную роль, он приводит к увеличению расщепления t_{2g} - e_g уровней. Шесть CO-групп гексакарбонила хрома вносят 12 электронов неподеленных электронных пар, 24 π -электрона, а атом хрома дает 6 электронов. Таким образом, 21 связывающая МО в гексакарбониле хрома занята 42 электронами.

Детали химической связи в комплексных соединениях хорошо выявляют карты деформационной ЭП. Выбрав локальную систему координат на центральном атоме комплекса и сопоставляя пространственные характеристики валентных АО с положениями максимумов и минимумов $\delta\rho$, можно дать качественную трактовку карт $\delta\rho$ в терминах орбитальных представлений. Такая трактовка носит, конечно, лишь приближенный характер, поскольку молекулярные (или кристаллические) орбитали не являются точной суперпозицией малого числа валентных АО.

Рассмотрим рассчитанную неэмпирическим методом Хартри-Фока в расширенном базисе стандартную деформационную ЭП гексакарбонила хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (рис. 3, а). В молекуле CO, являющейся здесь лигандом, число валентных электронов равно 10 и в основном состоянии электронная конфигурация этой молекулы приведена выше (раздел 3.). В несвязывающую σ -МО большой вклад вносит АО атома C, что проявляется на стандартной деформационной ЭП в виде положительного максимума позади этого атома (рис. 10, д). В $\text{Cr}(\text{CO})_6$ происходит смещение пары электронов от лиганда к иону

металла через σ - связь (σ - донирование или донорно-акцепторная связь) и частичный обратный переток электронов к лиганду через π^* -связь (обратное σ - и π - донирование или дативная связь). Описанная картина хорошо согласуется с рентгеноспектральными данными.

Стандартная карта деформационной ЭП $\text{Cr}(\text{CO})_6$ показывает, что для σ -связи, ориентированной вдоль линии $\text{Cr}-\text{CO}$, характерно наличие минимума $\delta\rho$, лежащего вблизи атома Cr и переходящего ближе к атому C в максимум. Этот максимум несколько вытянут перпендикулярно линии $\text{Cr}-\text{CO}$. Эти карты $\delta\rho$ прекрасно согласуются с описанной выше картиной химической связи в $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Однако специфика донорно-акцепторной химической связи на стандартной карте $\delta\rho$ не проявляется. Выясним теперь, какая часть ЭП, аккумулируемая между атомами Cr и C , связана с образованием связи, а какая относится к неподеленным электронным парам атома C . Для этого рассмотрим “фрагментную” деформационную ЭП (рис.3. ,б) - разность между ЭП $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и фрагментами $\text{Cr}(\text{CO})_5$ и CO при той же геометрии. Эта функция должна отражать именно донорно-акцепторное взаимодействие. И действительно, на соответствующей карте пик $\delta\rho$ имеет существенно меньшую высоту и его максимум заметно смещен к середине межъядерного расстояния $\text{Cr}-\text{O}$. Он также вытянут перпендикулярно линии $\text{Cr}-\text{CO}$, т. е. отражает наличие π -компоненты во взаимодействии центральный атом-лиганд.

Расчет показывает, что электронные заселенности $3d$ орбиталей атома Cr в $\text{Cr}(\text{CO})_6$, показывают (табл.3.15), что t_{2g} -АО атома Cr действительно имеют большую заселенность, чем e_g -АО.

Таблица 3.15.

Электронные заселенности орбиталей Cr в $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Орбиталь	С учетом 4s-АО	Без учета 4s-АО	Теория $X\alpha$ - метод	Сферический атом
e_g	1.42(5)	1.37(7)	1.12	2
t_{2g}	3.40(5)	3.32(8)	3.26	3
Сумма	4.82(9)	4.69(9)	4.38	5
4s	1	-	-0.085	1
4p _x	-	-	-0.011	-
4p _y	-	-	-0.011	-
4p _z	-	-	-0.011	-

3.5.6. Правило 18 электронов

Обобщение расчетных результатов и экспериментальных данных позволило сформулировать следующее правило: в устойчивых комплексах переходных металлов ML_n общее число электронов на связях M-L и несвязывающих электронов центрального атома равно 18.

Действительно, рассмотрим диаграмму орбитальных взаимодействий валентных s- p- и d-АО (общее число равно 9) с n симметризованными σ -орбиталями лигандов L в комплексе ML_n (рис. 3.). Подходящие по симметрии n АО центрального атома образуют с орбиталями лигандов n связывающих и n разрыхляющих МО. $(9-n)$ орбиталей центрального атома, имеющих иную симметрию, образуют несвязывающие МО. Ясно, что на связывающих и несвязывающих МО можно разместить как раз 18 электронов.

рис. 3. Минкин с. 452, рис.11.22

Существует немало отклонений от правила 18 электронов. Например, плоские тетракоординированные и трикоординированные комплексы переходных металлов устойчивы при 16-электронной координации.

Эффект Яна-Теллера

Приближение Борна-Оппенгеймера позволяет, разделив движение электронов и ядер, использовать для анализа химических проблем только электронное уравнение Шредингера. Существует, однако, важный случай, когда поверхности потенциальной энергии, отвечающие различным электронным состояниям, настолько близки (или даже касаются друг друга), что электронные состояния в результате ядерного движения смешиваются (вырождение состояний). Возникают объединенные электронно-ядерные состояния, называемые вибронными, и электронное движение уже более неотделимо от ядерного.

Анализ показывает, что системы, где волновая функция вырождена (например, октаэдрические и плоские комплексы d-элементов), структурно неустойчивы: всегда существуют деформации ядерной конфигурации, понижающие ее симметрию и снимающие вырождение (эффект Яна-Теллера).

Пересечение адиабатических поверхностей (эффект Яна-Теллера первого порядка) имеет место в высокосимметричных системах с частично заполненными связывающими и несвязывающими МО. Встречается также ситуация, когда вырождение электронных состояний отсутствует, но орбитальное вырождение сохраняется - псевдоэффект Яна-Теллера.

Структурные деформации высокосимметричных координационных полиэдров многих комплексных соединений из-за эффектов Яна-Теллера могут носить как статический, так и динамический характер. В первом случае происходит стабилизация структуры за счет понижения симметрии. Во втором искажение

сравнительно мало и приводит к структурам, занимающим неглубокие минимумы на ППЭ системы: эти структуры совершают быстрые переходы между несколькими эквивалентными ядерными конфигурациями, т.е. находятся в состоянии вырожденного динамического равновесия. Статический или динамический характер искажения Яна-Теллера зависит от того, насколько сильно уменьшение энергии системы зависит от деформации ядерной конфигурации. Если эта зависимость значительна и обеспечивает достаточную стабилизацию при понижении симметрии комплекса, соответствующее структурное искажение имеет статический характер.

Примером статического эффекта Яна-Теллера служат октаэдрические комплексы иона Cu^{2+} . Девять d-электронов центрального иона могут разместиться на орбиталях t_{2g} - и e_g -типа двумя равноценными способами (рис. 11.23) и основное электронное состояние комплексов Cu^{2+} в октаэдрическом окружении является дважды вырожденным (2E_g). Эффект Яна-Теллера первого порядка приведет либо к удлинению, либо к сжатию октаэдра - так называемое тетрагональное искажение (рис. 11.24). Это искажение может быть легко объяснено с помощью анализа электростатических взаимодействий. Так, если в электронной конфигурации частично заполненной будет $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, лиганды в положениях 1, 2, 3, 4 будут сильнее притягиваться к центральному иону, что приведет к увеличению расстояний $M-L_5$, $M-L_6$ по сравнению с остальными. Тетрагональное искажение имеет место в октаэдрах, окружающих ион меди в кристаллической решетке $(\text{CuCl}_2)_n$, и во многих других системах.

Другой пример статического эффекта Яна-Теллера дает структура координационного узла высокоспинового комплекса $[\text{MnF}_6]^{3-}$ в кристалле MnF_3 . Полиэдр здесь ромбически искажен вследствие двукратного вырождения $(t_{2g})^3(e_g)$ -конфигурации и характеризуется тремя различными длинами связей Mn-F (1.79, 1.91 и 2.09 Å). В транс-ацетилацетонате марганца две связи Mn-O имеют длину 1.948 Å, а четыре другие - 2.0 Å.

При электронном вырождении, обусловленном заполнением t_{2g} - орбиталей, эффект Яна-Теллера выражен значительно слабее и носит обычно динамический характер.

Химические реакции в газовой фазе

Квантовая химия, по сравнению с кинетикой и термохимией, предоставляет новые возможности для изучения химических реакций, позволяя расчетным путем восстановить ненаблюдаемое экспериментально движение реагирующей системы между реагентами и продуктами. Специфика квантовохимического подхода состоит в том, что реакционная способность системы характеризуется здесь разностью энергий особых точек на поверхности потенциальной энергии, тогда как в термохимии и кинетике – изменением термодинамических функций и константой скорости реакции, измеренными при определенных условиях. Схема сравнения данных этих подходов представлена на Рис. 1 для реакций между молекулами идеальных газов.

Рассмотрим, какие величины и как следует рассчитывать, чтобы описать химические реакции и корректно сравнить результаты теоретических расчетов с экспериментом.

Прежде всего принимают приближение Борна-Оппенгеймера и определяют **поверхность потенциальной энергии (ППЭ)** химической реакции как совокупность точек, характеризуемых определенной энергией системы при фиксированном положении ядер. Размерность пространства, в котором определяется ППЭ, для N взаимодействующих частиц задается числом координат, принятых в качестве степеней свободы плюс 1 (энергия): $3N - 5$ ($3N - 4$). Из всех этих координат может быть выделена одна, задающая **путь химической реакции** - минимальный по энергии путь, непрерывно соединяющий долину исходных веществ и долину продуктов через точку локального максимума – **переходное состояние или активированный комплекс**. Эта координата называется **координатой реакции**.

**Уравнение Шредингера для электронов
и ядер**

Приближение Борна-Оппенгеймера

**Электронное уравнение Шредингера. Уравнения
Хартри-Фока.**

Теория молекулярных орбиталей

**Функция потенциальной энергии основного состояния
реагирующей системы.**

Оптимизация геометрии

**Геометрия и энергия
равновесного состояния
реагирующей системы.**

**Геометрия и энергия
переходного состояния
реагирующей системы.**

Разделение колебаний и вращений

Моменты инерции

**Силовые
постоянные**

**Вращательные
энергетические уровни
реагирующей системы**

**Колебательные
энергетические уровни
реагирующей системы**

Трансляционная функция распределения реагирующей системы.	Вращательная функция распределения реагирующей системы	Колебательная функция распределения реагирующей системы	Энергия нулевых колебаний реагирующей системы
Энтальпия, энтропия, теплоемкость,...		Энтальпия активации, энтропия активации,...	

Методы термохимии Методы кинетики

Рис. 1. Приближенная схема вычисления термодинамических и кинетических параметров реагирующих молекул идеальных газов по их молекулярным свойствам. Жирным шрифтом выделены промежуточные результаты вычислений, курсивом – приближения или (и) методы их получения.

Для количественного описания реакций интерес представляют одно- и двумерные сечения ППЭ. Часто достаточно информативны детали ППЭ вдоль координаты реакции. Рассмотрим сечение ППЭ вдоль координаты реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце в пара-положении по отношению к заместителю X (Рис. 2).

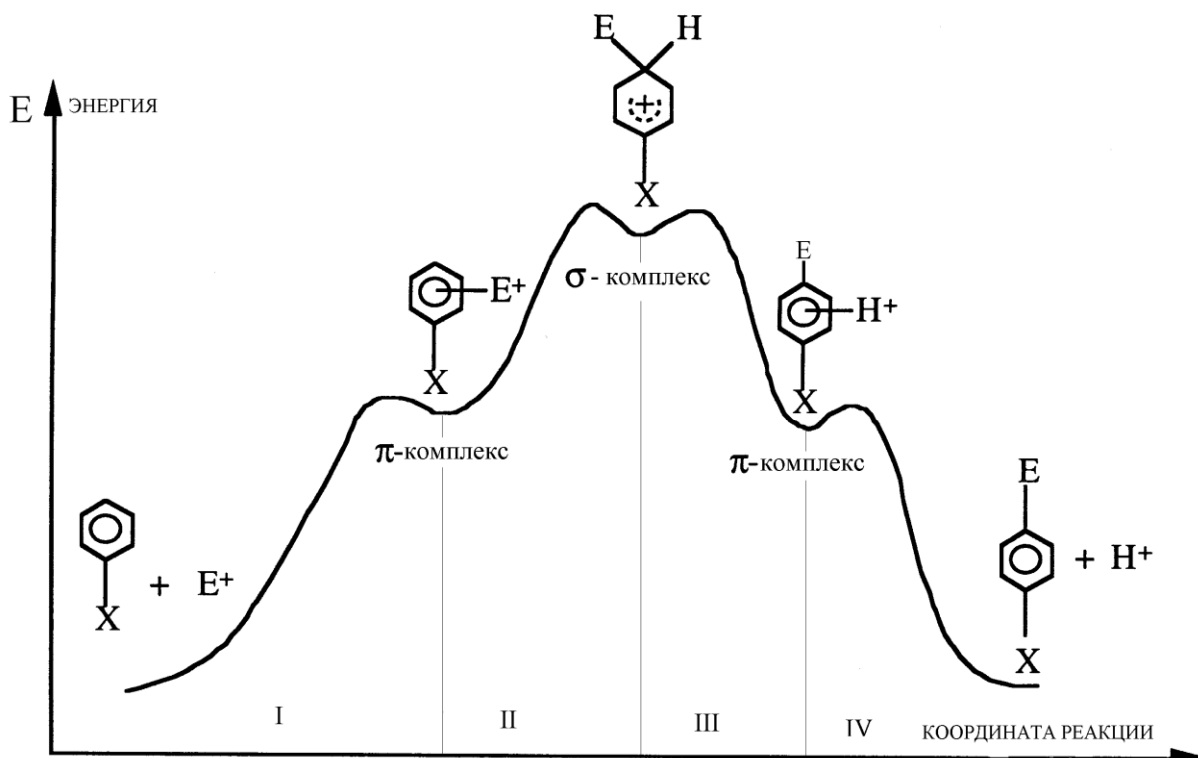


Рис. 2. Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции замещения в ароматическом кольце. Цифры нумеруют четыре стадии реакции.

Минимумы ППЭ соответствуют наблюдаемым в ходе реакции равновесным состояниям -бесконечно удаленным реагентам и продуктам, а также нестабильным интермедиатам, одномерные максимумы (седловые точки) – переходным состояниям. По количеству седловых точек ППЭ можно выделить четыре стадии рассматриваемой реакции. На стадии I между π -электронной системой ароматического кольца и электрофилом E^+ происходит образование неспецифического π -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии II образуется специфический σ -комплекс (интермедиат Уэланда), в котором атом углерода ароматического кольца в пара-положении по отношению к заместителю X связан, и с электрофилом E^+ , и с уходящим протоном H. На стадии III между π -электронной системой замещенного ароматического кольца и уходящим протоном H^+ происходит образование неспецифического π -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии IV π -комплекс распадается на продукты реакции.

Элементарный акт химической реакции.

В квантовой химии каждую стадию реакции принято рассматривать как элементарный акт. Пример такого рассмотрения для элементарного акта некоторой многостадийной реакции представлен на Рис. 3. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта (в общем случае) содержит 5 особых точек :

1. Бесконечно удаленные реагенты;
2. Предреакционный комплекс – ван-дер-ваальсов или со специфическими взаимодействиями;
3. Переходное состояние;
4. Послереакционный комплекс – ван-дер-ваальсов или со специфическими взаимодействиями;
5. Бесконечно удаленные продукты.

Характеристиками реакционной способности системы являются разности энергий этих особых точек, относящиеся к $T = 0K$:

1. Энергия активации ΔE^* - разность полных энергий переходного состояния AB^* и предреакционного комплекса AB (или бесконечно удаленных реагентов);
2. Энергия активации $E_a^0 - \Delta E^*$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_{нк}$;
3. Тепловой эффект химической реакции ΔH - разность полных энергий после- и предреакционного комплексов CD и AB;
4. Тепловой эффект химической реакции ΔH_p^* - разность полных энергий продуктов $C + D$ и реагентов $A + B$;

5. Тепловой эффект химической реакции $\Delta H^0 - \Delta H$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_{\text{нк}}$ после- и предреакционного комплексов CD и AB;
6. Тепловой эффект химической реакции $\Delta H_p - \Delta H_p^*$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_{\text{нк}}$ продуктов C + D и реагентов A + B.

$E_{\text{нк}}$ – разность энергий низшего колебательного состояния гармонического осциллятора (при значении полного колебательного квантового числа, равном 0) и минимума ППЭ, соответствующего рассматриваемому состоянию системы.

Эти энергетические характеристики реагирующей системы обычно используют для расчета термодинамических и кинетических параметров. Рассмотрим связь расчетной энергии активации с получаемой косвенным образом из эксперимента величиной E_a^T - параметром уравнения Аррениуса. Это уравнение определяет установленную обобщением экспериментальных данных температурную зависимость константы скорости химической реакции $k(T)$:

$$k(T) = A * \exp(-E_a^T / RT), \quad (1)$$

R – универсальная газовая постоянная. С другой стороны, в теории абсолютных скоростей химических реакций (согласно Эйрингу) $k(T)$ определяется уравнением (смотри, например, Эмануэль Н.М., Кнорре. Д.Г. Курс химической кинетики, 1984, М: Высшая школа, 463 с.):

$$k(T) = (k_B T / h) * (Q^*(T) / Q_{AB}(T)) * \exp(-E_a^T / RT), \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, k_B - постоянная Больцмана, $Q^*(T)$ и $Q_{AB}(T)$ - полные статистические суммы переходного состояния и предреакционного комплекса соответственно. $Q_{AB}(T)$ приближенно может быть заменена произведением статистических сумм свободных реагентов $\prod Q_i(T)$.

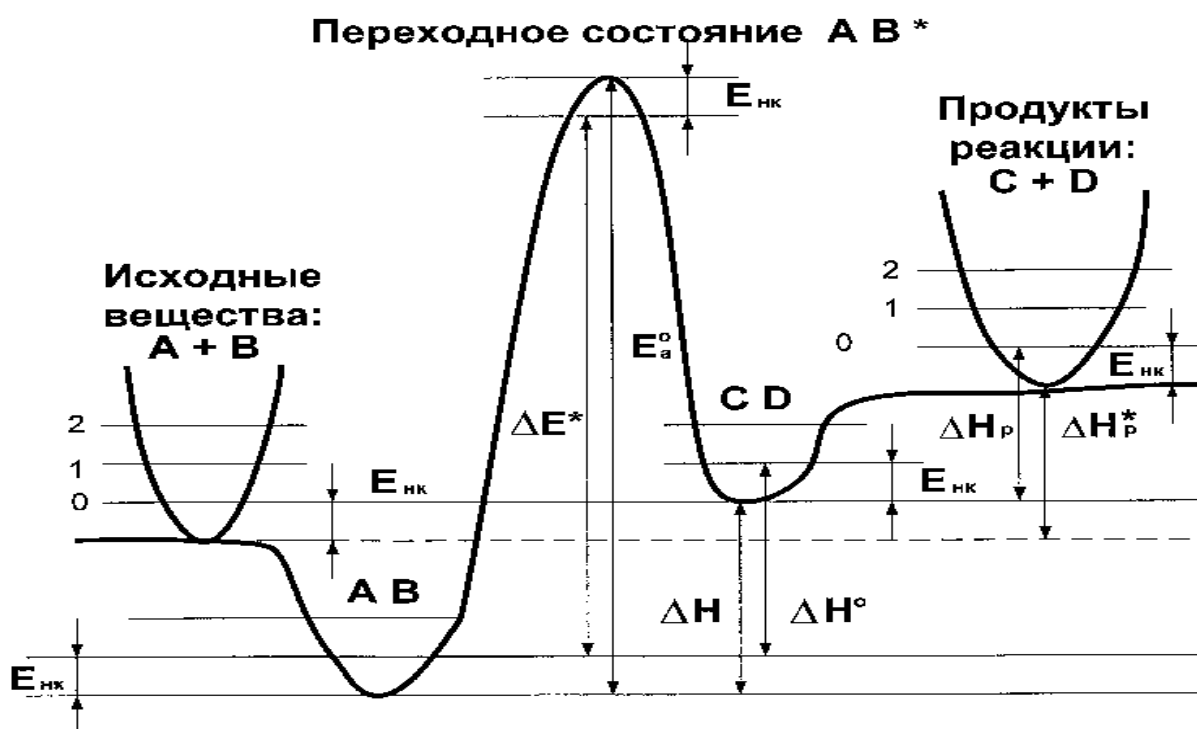


Рис. 3. Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта некоторой многостадийной реакции.

В термодинамике статистическими суммами принято характеризовать вероятность пребывания системы в определенных поступательных, колебательных и вращательных состояниях, причем

$$Q(T) = Q_{\text{поступ.}}(T) Q_{\text{колеб.}}(T) Q_{\text{вращ.}}(T), \quad (3)$$

где $Q_{\text{поступ.}}(T)$, $Q_{\text{колеб.}}(T)$, $Q_{\text{вращ.}}(T)$ - поступательная, колебательная и вращательная статистические суммы, рассчитываемые по стандартным формулам (смотри, например, Краснов К.С. Физическая химия. Ч. 2. 1997, М.: Высшая школа.)

E_a^T в (2) – энергия активации, рассчитываемая как разность между низшими энергетическими уровнями переходного состояния и реагентов с учетом температурной поправки и энергии нулевых колебаний $E_{\text{нк}}$ (см. Рис. 3).

Сопоставляя (1) и (2), можно заключить, что параметр E_a^T уравнения Аррениуса для температурной зависимости константы скорости $k(T)$ имеет смысл энергии активации химической реакции. Сравнение экспериментальной величины E_a^T с расчетной величиной ΔE^* может быть осуществлено с учетом температурной поправки:

$$E_a^T = \Delta E^* + \alpha RT \quad (4)$$

($\alpha = 1$ для мономолекулярных и S для бимолекулярных реакций). Сравнение E_a^T с расчетной величиной E_a^0 возможно с учетом поправки на энергию нулевых колебаний переходного состояния $E_{\text{нк}}^*$ и предреакционного комплекса AB $E_{\text{нк}}^{AB}$ (или бесконечно удаленных реагентов) :

$$\Delta E^* = E_a^0 + E_{\text{нк}}^* - E_{\text{нк}}^{AB}, \quad (5)$$

$$E_a^0 = U^* - U^{AB}. \quad (6)$$

Здесь U^* , U^{AB} – потенциальная энергия переходного состояния и предреакционного комплекса в равновесной конфигурации ядер.

Энергия нулевых колебаний определяется уравнением :

$$E_{\text{нк}} = N_A * \sum_i h \nu_i, \quad (7)$$

где N_A – число Авагадро, ν_i – частоты гармонических колебаний при значении полного колебательного квантового числа, равном 0.

Уравнения (1)-(6) позволяют заключить, что энергия активации химической реакции E_a^T , полученная косвенным путем из эксперимента, должна сравниваться с величинами E_a^0 и ΔE^* , полученными в результате квантовохимических расчетов и исправленными на нулевые колебания (E_a^0) и на температуру процесса (ΔE^*).

Современная экспериментальная техника лазерной импульсной спектроскопии предоставляет возможность прямого измерения энергии активации. Правда, в настоящее время она приложима лишь к весьма узкому кругу реакций, связанных с разрывом выделенной локализованной связи в молекуле (например, $ICF_3 (h\nu) \rightarrow I^* + CF_3^*$). Лазер на CO_2 позволяет осуществлять накачку определенного колебательного состояния молекулы (в рассматриваемом примере – валентного колебания связи CI). В этом случае энергия активации реакции разрыва связи (CI) характеризуется числом квантов электромагнитного излучения, после поглощения которого молекулой (ICF_3) наблюдается образование продуктов реакции ($I^* + CF_3^*$).

Расчет поверхности потенциальной энергии химической реакции состоит в расчете оптимальной геометрии и энергии равновесных и переходного состояний и пути реакции. На Рис. 4 - 6 представлены примеры сечений ППЭ для реакций обмена и изомеризации. Изолинии на двумерных сечениях ППЭ соединяют точки с одинаковыми значениями энергии. Путь химической реакции во всех случаях проходит через энергетическую ложбину ППЭ. Он соединяет два локальных минимума, отвечающих реагентам и продуктам реакции через одномерный максимум. Одномерному максимуму соответствует

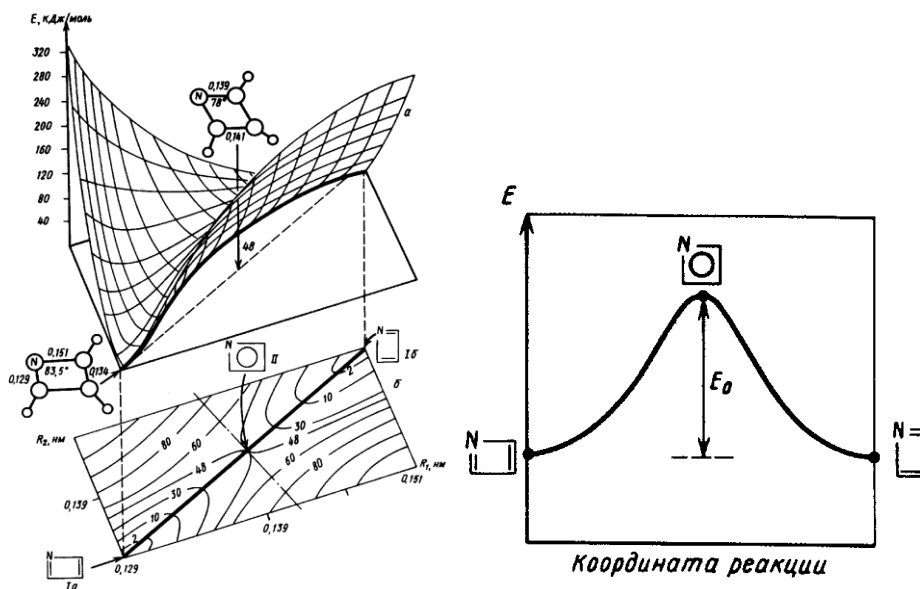
переходное состояние (на двумерных плоских сечениях Рис. 4, б) и Рис. 5, а) переходное состояние обозначено крестиком).

На Рис. 4 представлен общий вид ППЭ простейшей реакции обмена между атомом А и молекулой ВС : $A + BC \rightarrow AB + C$. При коллинеарном сближении реагентов ППЭ определяют всего две внутренние координаты : межъядерные расстояния R_{AB} и R_{BC} , что допускает достаточно строгие ее расчеты. Относительное расположение локальных минимумов ППЭ, соответствующих реагентам и продуктам, и седловой точки переходного состояния определяется тем, является ли рассматриваемая реакция обмена экзотермической (например, $F + H_2 \rightarrow HF + H$), эндотермической или теплонейтральной (например, $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$).

На Рис. 5 изображена ППЭ экспериментально пока не известной молекулы азациклобутадиена, отражающая ее предсказываемую вырожденную изомеризацию. На двумерном сечении ППЭ в координатах R_1 и R_2 (длинах ординарной и двойной связей CN) (Рис. 5, а)) наблюдаются два локальных минимума, отвечающие стабильным изомерам молекулы. Путь реакции проходит через переходное состояние с выравненными связями CN. Координата реакции (Рис. 5, б)) есть функция координат R_1 и R_2 .

Рис. 4 Двумерное сечение ППЭ для реакции обмена $A + BC \rightarrow AB + C$:

а) объемное, б) плоское.



а) б)

Рис. 5 Сечения ППЭ для реакции изомеризации молекулы азациклобутадиена: а) двумерное объемное и плоское в координатах R_1 и R_2 – длинах ординарной и

двойной связей CN, соответственно. б) одномерное, вдоль координаты реакции – линейной комбинации координат R_1 и R_2 .

На Рис. 6 представлена ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона. Экспериментально было установлено, что катионы такого типа являются нестабильными интермедиатами реакции электрофильного присоединения к двойной связи СС при протекании ее по ионному механизму. Теоретические исследования были направлены, главным образом, на установление структуры этих катионов и относительной устойчивости их изомерных форм. ППЭ, изображенная на Рис. 6, обнаруживает интересную особенность : путь реакции соединяет циклическую и нециклическую формы 2-фторэтильного катиона через два последовательных переходных состояния.

Расчет особых точек ППЭ осуществляется в предположении о том, что реагентам, продуктам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию - седловая точка ППЭ (Рис. 7).

Рис. 6. ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона как функция двух угловых переменных θ и φ .

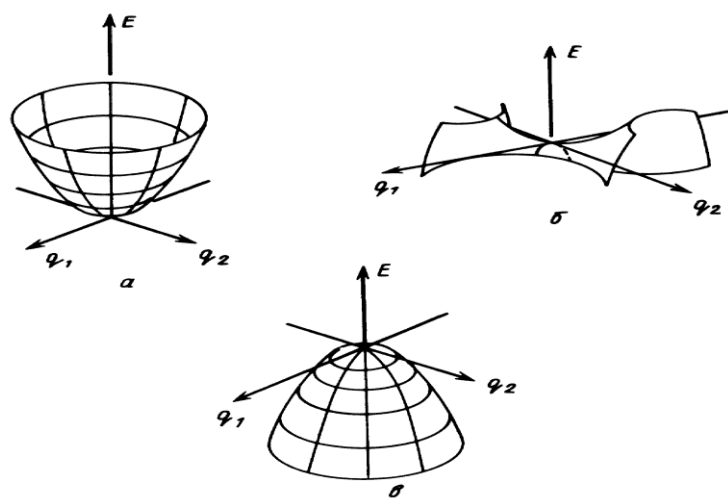


Рис. 7. Особые точки ППЭ : локальный минимум а), седловая точка б), двумерный максимум в).

Эти точки являются стационарными точками ППЭ. В минимуме производная от потенциальной энергии по всем координатам (градиент энергии) равна нулю:

$$\partial U / \partial Q_i = 0, i = 1, 2, \dots, 3N-6(5), (8)$$

а все собственные значения матрицы вторых производных от потенциальной энергии по координатам (матрицы Гессе или гессиана) G положительны:

$$G_{ij} = \partial^2 U / \partial Q_i \partial Q_j > 0, i, j = 1, 2, \dots, 3N-6(5). (9)$$

Q_i, Q_j – нормальные колебательные координаты.

Наиболее эффективными методами поиска стационарных точек являются **методы градиентного или скорейшего спуска** в минимум, такие как метод Дэвидона-Флетчера-Пауэлла, Ньютона, Ньютона-Рафсона, изучавшиеся в курсе вычислительной математики. Суть поиска сводится к тому, что задается начальное приближение к геометрии молекулы, которая затем оптимизируется итерационным путем. На каждой итерации каждая i -ая варьируемая координата атома ($\alpha, \beta=x, y, z$) меняется на величину, называемую шагом. Шаг прямо пропорционален первой производной $\partial U/\partial \alpha_i$ (градиенту энергии) и обратно пропорционален сумме по j элементов гессиана $\sum \partial^2 U/\partial \alpha_i \partial \beta_j$. Направление скорейшего спуска определяется знаком градиента энергии. Отсюда и название методов. Вычисления завершаются, когда сумма абсолютных величин всех первых производных $\partial U/\partial \alpha_i$ становится меньше некоторого малого значения ϵ . В современных программных комплексах обычно используется значение 10^{-5} . Кроме того контролируется выполнение теоремы Гельмана-Фейнмана и теоремы вириала. Реальное время расчета определяется качеством геометрии нулевого приближения.

Многообразие вариантов метода скорейшего спуска обусловлено наличием разных способов расчета градиента и гессиана скалярных функций. На ППЭ, близких к параболическим, все градиентные методы обеспечивают квадратичную сходимость результата. Спуск в минимум независимо от формы ППЭ обеспечивает только **метод Ньютона** (требующий значительных затрат машинного времени). Если же ППЭ имеет участки с малой кривизной, что часто бывает, например, в окрестности переходных состояний реакций с переносом протона, любой из методов, кроме метода Ньютона, может привести к расходимости или к осциллирующему характеру итерационного процесса.

Хорошее приближение для начальной геометрии равновесных состояний молекул и молекулярных комплексов, участвующих в реакции, дают рентгено- и электроноструктурный анализ или спектроскопические структурные исследования. Геометрия переходного состояния может быть, в принципе, получена методом импульсного структурного анализа, использующего синхротроны и координатные детекторы.

Путь химической реакции.

Неоднократные попытки разработать общий алгоритм для локализации **переходного состояния** привели к концепции **пути химической реакции**. Согласно классическому определению Эйринга и Поляни (1931 г.), путь химической реакции - это **путь минимальной энергии реакции**, соединяющий соседние минимумы ППЭ через седловую точку переходного состояния. Путь минимальной энергии на сечениях ППЭ реакции обмена обозначен штриховой линией (Рис. 4), реакции изомеризации молекулы азациклобутана – жирной сплошной линией (Рис. 5). На сечении ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона (Рис. 6) из ряда альтернативных вариантов может быть

выбран единственный путь минимальной энергии, соединяющий локальные минимумы двух метастабильных изомеров через два последовательные переходные состояния.

На основе определения **пути минимальной энергии реакции** был развит **метод координаты реакции** : сложным характером реакции пренебрегают и выделяют один структурный параметр, монотонное варьирование которого должно описывать ход реакции энергетическим профилем (типа представленного на Рис. 5, б)). Однако оказалось, что этот метод работает только в случае мономолекулярных реакций диссоциации или образования выделенной локализованной связи и в случае бимолекулярных S_N2 реакций, в которых разрыв и образование связи происходит синхронно. В остальных случаях координата реакции является линейной комбинацией структурных параметров реагирующей системы. Представление ее единственным параметром может привести к серьезной ошибке : не имеющему физического смысла гистерезису путей прямой и обратной реакций (например, реакция $CH_2 + H_2 \leftarrow \rightarrow CH_4$). Суть сказанного поясняется на примере гипотетической реакции $A \leftarrow \rightarrow B$.

На Рис. 8 представлена двухпараметрическая ППЭ реакции $A \leftarrow \rightarrow B$. Выберем в качестве координаты реакции параметр x . Если двигаться из локального минимума A , на каждом шаге увеличивая координату x и минимизируя энергию по параметру y , то мы получим энергетическую кривую, изображенную жирной линией, которая не проходит через переходное состояние. Если аналогичным образом двигаться в обратном направлении из минимума B , постепенно уменьшая координату x , то в минимум A мы не попадем вообще. Путь реакции, изображенный пунктирной линией, является функцией двух переменных x и y .

Позже, в качестве **пути реакции** предлагалось рассматривать **путь градиентного или скорейшего спуска**, возникающий при оптимизации геометрии реагирующей системы по упомянутым выше методам градиентного спуска. На основе этих представлений был развит **метод Мак-Ивера**, используемый в ряде современных квантовохимических программных комплексов, таких как MOPAC и GAMESS.

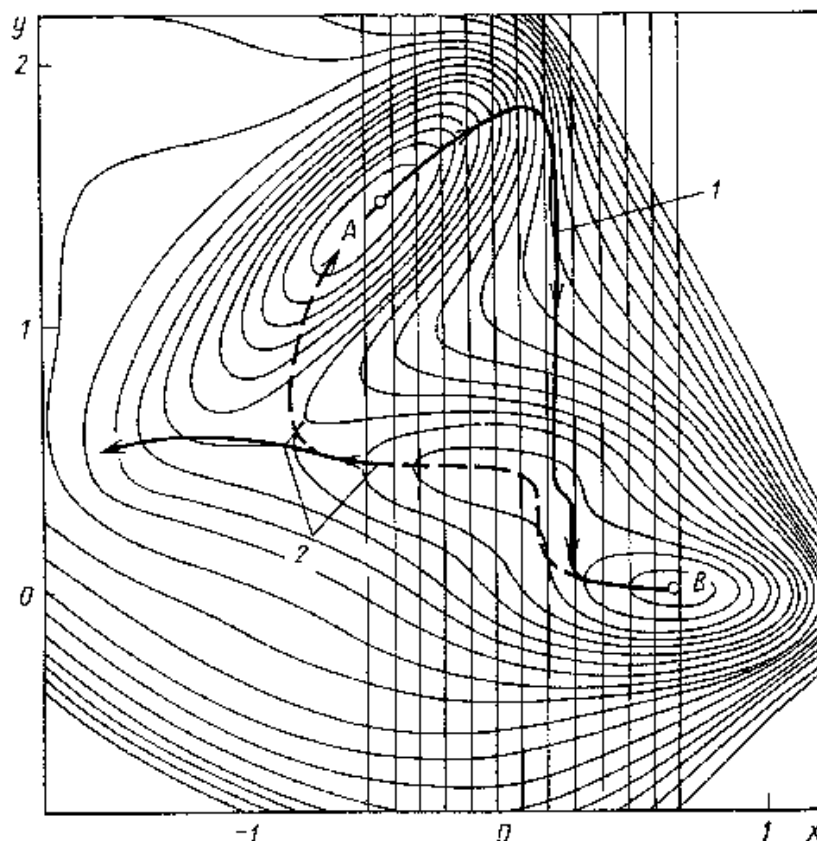


Рис. 8. Возможные пути прямой $A \rightarrow B$ (сплошная кривая) и обратной реакции $B \rightarrow A$ (штриховая кривая) на модельной двухпараметрической ППЭ. (Переходное состояние обозначено крестиком.)

В этом методе локализация переходного состояния осуществляется, исходя из того, что ему отвечает точка локального максимума на ППЭ, удовлетворяющая условию (5.8). Основным отличием этого метода от метода Дэвидона-Флетчера-Пауэлла является изменение знака градиента в уравнениях метода скорейшего спуска, обеспечивающее движение к максимуму ППЭ. К сожалению, (8) является необходимым, но не достаточным условием того, что найденная точка будет отвечать **одномерному максимуму**. Таким образом, без определения собственных значений гессиана (9) этот метод не гарантирует локализацию переходного состояния.

Камнем преткновения в развитии концепции пути химической реакции явилась обнаруженная неинвариантность этого пути относительно ортогонального преобразования координат. При этом инвариантными оказываются только стационарные точки ППЭ. Поэтому в настоящее время в квантовой химии реакций фигурирует **теория переходного состояния**, рассматривающая только стационарные точки ППЭ.

Теория переходного состояния химической реакции.

Чтобы переходному состоянию отвечал **одномерный локальный максимум** или “точка перевала” на ППЭ необходимо и достаточно, чтобы для набора нормальных координат Q_i , в базисе которых матрица Гессе диагональна :

$$\partial U^2 / \partial Q_i \partial Q_j = 0, i \neq j \quad (10)$$

выполнялись следующие условия:

1. условие стационарности (8);
2. из собственных чисел гессиана одно и только одно должно быть отрицательным:

$$\partial U^2 / \partial Q_r^2 < 0, \text{ для некоторой координаты } Q_r, \quad (11)$$

$$\partial U^2 / \partial Q_i^2 > 0, \text{ при } i \neq r$$

Координата реакции Q_r - единственная (согласно доказательству Маррела и Лейдлера) нормальная координата, в сечении ППЭ вдоль которой переходное состояние есть **максимум**. В одномерных сечениях ППЭ вдоль остальных координат оно - **минимум**. Поэтому переходное состояние также называется седловой точкой (на ППЭ).

Матрица Гессе является матрицей силовых постоянных. Ее собственные векторы Q_i - нормальные координаты, а собственные числа – энергии колебаний реагирующей системы (в гармоническом приближении) при значении полного колебательного квантового числа, равном нулю. Выполнение условия (11) означает, что одна из частот колебаний переходного состояния (отвечающая координате реакции Q_r) должна быть мнимой. При расчете колебательной составляющей полной статистической суммы (3), а также энергии нулевых колебаний (7) переходного состояния члены с мнимой частотой исключаются.

Расчет переходного состояния может быть проведен по методу Мак-Ивера. Как уже отмечалось, он обязательно должен быть дополнен расчетом собственных чисел гессиана в базисе нормальных координат. Найденная точка может считаться точкой одномерного максимума, если выполняются условия (8) и (11). Чтобы расчет переходного состояния был успешен, необходимо задать такую геометрию нулевого приближения, для которой условие (11) будет выполнено. Затем, использование одного из градиентных методов позволяет, как правило, удовлетворить и условие (8).

Следует признать, что в настоящее время единственным систематическим методом поиска нулевого приближения геометрии переходного состояния является целенаправленное варьирование всех структурных характеристик реагирующей системы. Эта процедура требует длительного времени.

В случае высокой симметрии реагирующей системы геометрию переходного состояния можно грубо предсказать, используя доказательство единственности

координаты реакции. В качестве примера рассмотрим сечение ППЭ реакции изомеризации молекулы озона (Рис. 9). Концентрические изолинии в вершинах треугольного энергетического контура определяют положение локальных минимумов ППЭ, соответствующих трем эквивалентным равновесным состояниям молекулы O_3 . Естественно предположить, что переходное состояние должно иметь вид равностороннего треугольника с атомами кислорода в вершинах. Рассмотрим любой из локальных минимумов в качестве реагента. Достигнув точки ППЭ, отвечающей структуре равностороннего треугольника, мы обнаружим, что с равной вероятностью можем оказаться в любом из двух оставшихся локальных минимумов ППЭ – существует два вырожденных по энергии пути реакции. Но этого быть не может. Значит, наше предположение о структуре переходного состояния не верно. Кривизна ППЭ вдоль обеих вырожденных нормальных координат треугольника положительна. Следовательно, такой структуре отвечает вторичный минимум ППЭ, а не переходное состояние. Единственный путь реакции изомеризации молекулы O_3 проходит через три асимметричных переходных состояния (жирные точки на Рис. 9).

Определенную помощь в поиске нулевого приближения переходного состояния могут оказать модельные представления о пути химической реакции. Тогда, получив на первом шаге матрицу вторых производных, имеющую более одного отрицательного собственного значения λ_i , можно, качественно анализируя компоненты Q_i с $\lambda_i < 0$, выделить из них координату реакции Q_r , отвечающую модели реакции. Двигаясь вдоль остальных координат Q_i в сторону минимума энергии, часто удается сократить число отрицательных собственных чисел гессиана $\lambda_i < 0$ до одного.

Если форма ППЭ близка к параболической, существенную помощь может оказать постулат Хэммонда, связывающий геометрию переходного состояния с тепловым эффектом реакции. По Хэммонду экзотермическим реакциям соответствует реагентоподобное переходное состояние, эндотермическим – продуктоподобное, теплонейтральным – лежащее примерно по середине между реагентами и продуктами. Помощь для определения геометрии переходного состояния могут оказать и модельные представления, имеющие в качестве квантовохимической основы :

1. Метод МО ЛКАО (правило Вудворда-Хоффмана);
2. Теорию возмущений (метод координаты реакции и метод граничных молекулярных орбиталей Фукуи, связанные с расчетом индексов реакционной способности).

Эти методы будут рассмотрены далее.

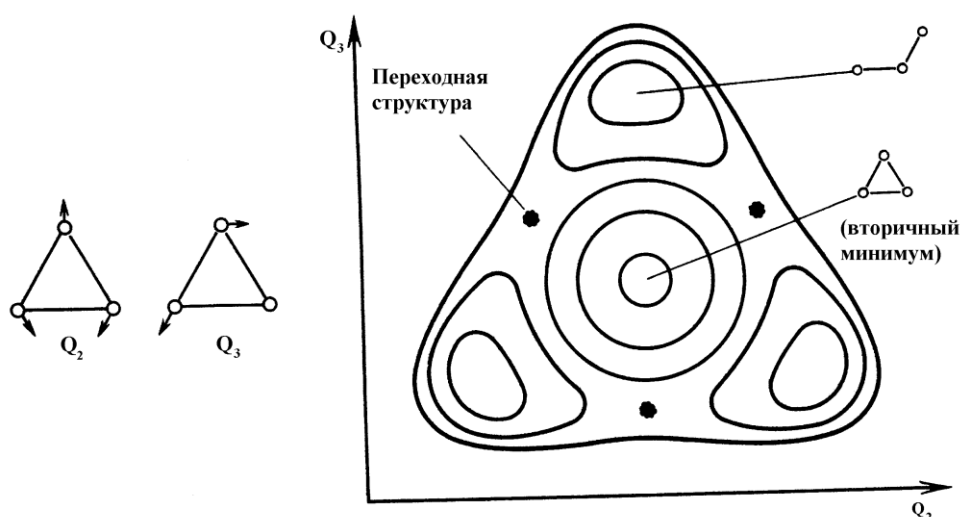


Рис. 9. Двумерное плоское сечение ППЭ реакции изомеризации молекулы озона в нормальных колебательных координатах Q_2 и Q_3 .

Квантовохимическое описание химических реакций в жидкой и твердой фазе

Изложенные представления были развиты для реакций между идеальными газами. Однако они без существенных изменений могут быть перенесены на реакции в жидкой и твердой фазе: влияние среды учитывается непосредственным включением молекул растворителя или твердой матрицы в реагирующую систему. В континуальных моделях влияние окружающих молекул учитывается как внешнее поле и включается в гамильтониан системы как возмущение. В дискретных моделях уравнение Шредингера решается для, так называемой, супермолекулы, состоящей из реагирующей системы и определенного числа молекул растворителя. Последние составляют сольватные оболочки, число которых достаточно для достижения сходимости результата. В твердом теле учитывают некоторое количество частиц, достаточное для адекватного воспроизведения энергии уровня Ферми. Супермолекулярный подход с теоретической точки зрения является наиболее строгим, но с практической - малодоступным, так как требует больших затрат машинного времени.

Роль орбитальной симметрии

Часто для описания реакции достаточно сведений о ее стадиях, определяющих сближение реагентов и тип переходного состояния. Метод молекулярных орбиталей (МО) играет здесь важную роль. Вудворд и Хоффман сформулировали **принцип сохранения орбитальной симметрии** (1965 г.), выполняющийся для реакций без промежуточных продуктов (*согласованных реакций*). Этот принцип позволяет в ряде случаев предсказывать, будет ли соединение А реагировать с соединением В, по какому пути пойдет реакция и каких продуктов следует ожидать. В этом подходе рассматриваются структура активных МО реагирующих веществ и знаки АО, составляющих МО.

Правило Вудворда-Хоффмана: реакция называется разрешенной по симметрии, если в ходе ее симметрия активных МО сохраняется.

К активным относятся все участвующие в реакции занятые и вакантные МО реагентов и продуктов. Деление реакций на разрешенные и запрещенные по симметрии осуществляется с помощью корреляционных диаграмм.

Правило Вудворда-Хоффмана носит общий характер. Рассмотрим его применение к одной из реакций диенового синтеза (реакции Дильса-Альдера) – циклоприсоединения *цис*-бутадиена к этилену, в результате которой образуется циклогексен. Эта реакция относится к числу перициклических, т.е. таких согласованных реакций, которые протекают с образованием циклических (“замкнутых”) переходных состояний, играющих определяющую роль.

Симметрия предреакционного комплекса реакции циклоприсоединения *цис*-бутадиена к этилену (Рис. 10) определяется плоскостью симметрии Р. Рассмотрим верхние занятые π и нижние вакантные π^* МО этого комплекса. Разделим их на симметричные (S) и антисимметричные (A) относительно плоскости Р и расположим в порядке возрастания энергии, определенном расчетом (Рис. 11). Классифицируем таким же образом активные МО продукта реакции циклогексена: верхние занятые π , σ и нижние вакантные π^* , σ^* МО вновь образованных двойной и двух ординарных СС связей (Рис. 11). Согласно Вудворду и Хоффману, корреляционную диаграмму взаимодействия между реагентами и продуктом следует строить простым соединением **МО с одинаковой симметрией** ($S \rightarrow S$ и $A \rightarrow A$), учитывая, что разность энергий МО должна быть минимальна. **Если это возможно и ни одна из соединяющих линий не пересекает нулевого уровня (правило непересечения), то реакция “разрешена” по симметрии.** В результате, получаем корреляционную диаграмму Вудворда-Хоффмана для реакции Дильса-Альдера, на которой связывающие МО реагентов взаимодействуют только со связывающими МО продукта, а разрыхляющие МО реагентов – только с разрыхляющими МО продукта – реакция разрешена.

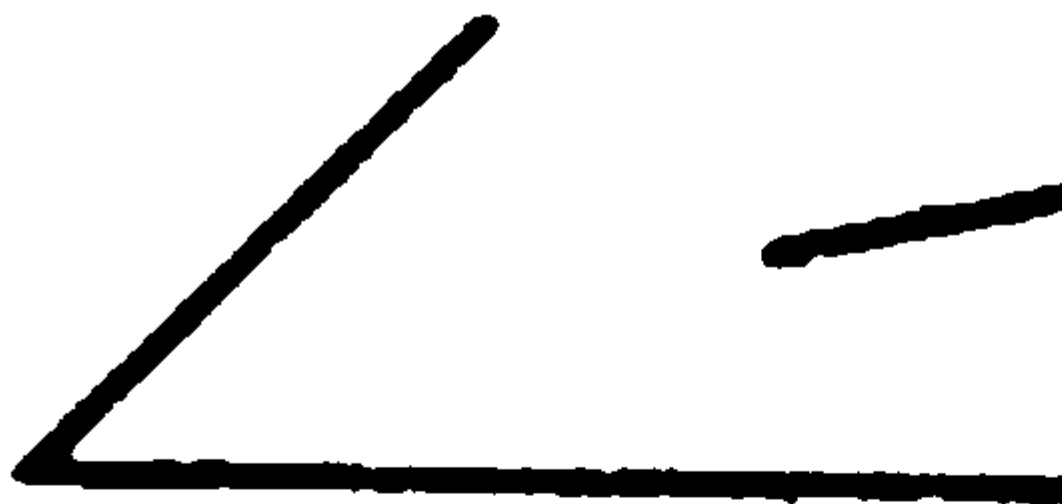


Рис. 10 Предреакционный комплекс реакции Дильса-Альдера циклоприсоединения *цис*-бутадиена к этилену.

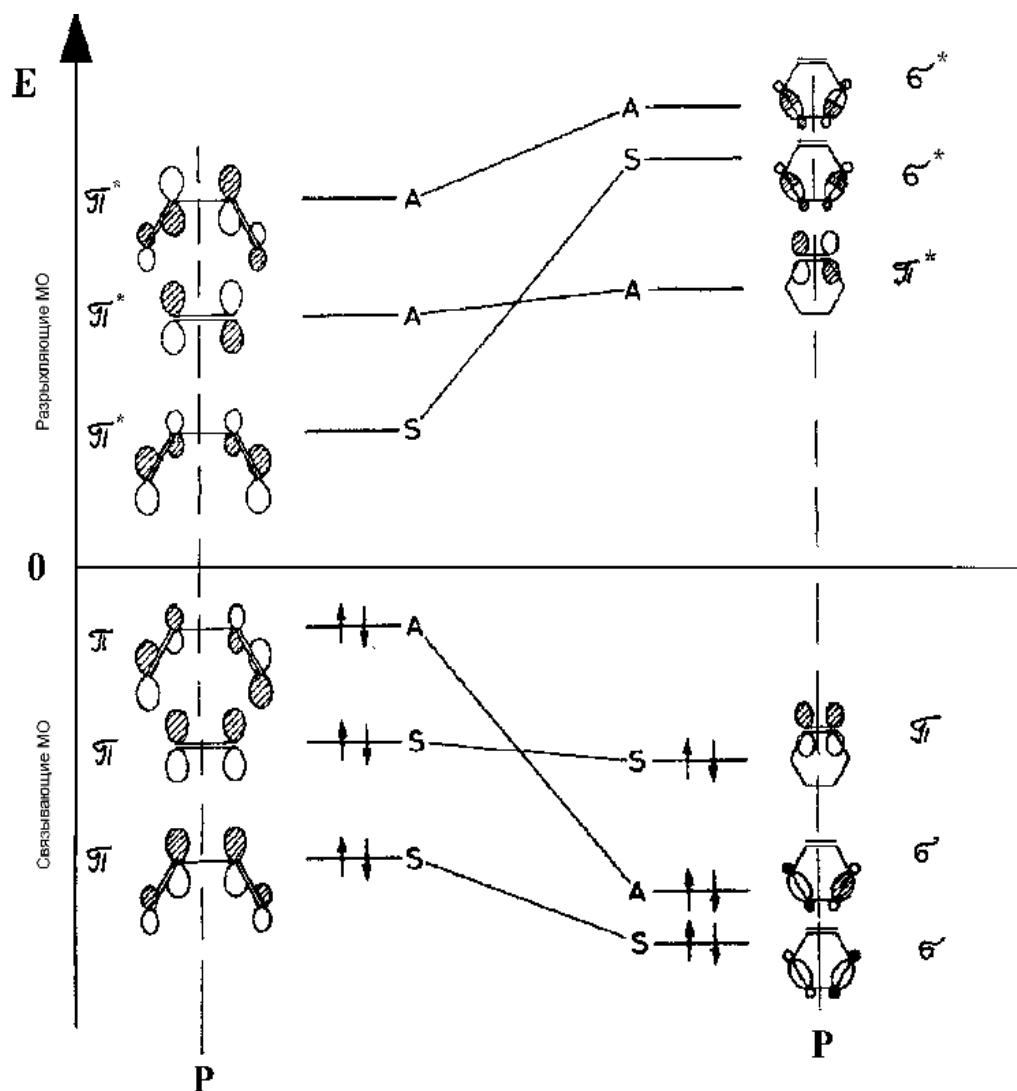


Рис. 11. Корреляционная диаграмма Вудворда — Хоффмана для реакции циклоприсоединения бутадиена к этилену по Дильсу — Альдеру

Правило Вудворда-Хоффмана может быть приложено и к реакциям замещенных полиенов, когда симметрия отсутствует. В этом случае рассматриваются корреляции между МО незамещенных аналогов. Так, с точки зрения правила Вудворда-Хоффмана становится понятно, почему при термической циклизации замещенного гексатриена в циклогексадиен образуется только продукт II, а в фотохимической реакции только продукт III (Рис. 12). Рассмотрим верхнюю занятую МО незамещенного гексатриена в основном электронном состоянии. Образование связывающей МО возможно только в результате дисротаторного (в разные стороны) поворота концевых групп, что и приводит к получению при термической реакции только продукта II. В фотохимической реакции вращению концевых групп предшествует переход молекулы гексатриена в электронно-возбужденное состояние. При этом электрон переходит с верхней занятой на нижнюю вакантную МО, преобразование которой мы теперь и должны рассматривать. Образование связывающей МО возможно только в результате

конротаторного (в одну сторону) поворота концевых групп (Рис.12). Поэтому при фотохимической реакции получается только продукт IV.

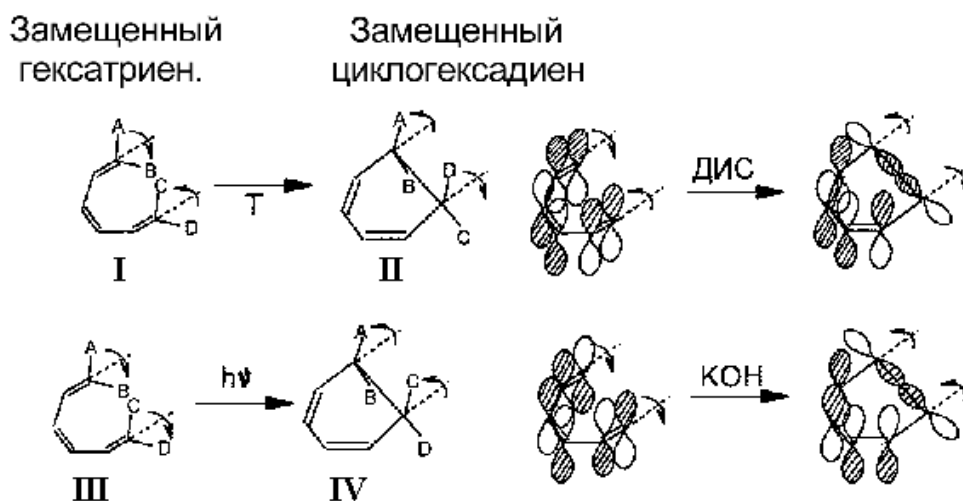


Рис. 12. Циклизация замещенного гексатриена в циклогексадиен: термическая дисротаторная I → II и фотохимическая конротаторная III → IV. Преобразование верхней занятой МО.

Запрет реакции по симметрии не обязательно означает, что реакция не может идти вообще. При отсутствии альтернативного “разрешенного” по симметрии пути, она может протекать только в жестких условиях с преодолением высокого активационного барьера. Так, энергия активации “запрещенной” реакции $H_2 + D_2 \rightarrow HD + HD$ составляет около 586 кДж/моль. Однако, если реакция “разрешена” по симметрии, это не обязательно означает, что ее активационный барьер низок. Например, энергия активации рассмотренной выше реакции Дильса-Альдера довольно значительна и равна 144 кДж/моль. Большие энергетические затраты на начальной стадии реакции вызваны согласованным растяжением 3 двойных связей, которые должны стать ординарными.

Эмпирически установленное правило Вудворда-Хоффмана было теоретически подтверждено впоследствии неэмпирическими расчетами по методу молекулярных орбиталей и проанализировано с помощью аппарата теории групп. При этом точкам пересечения линий на корреляционной диаграмме (смотри Рис. 11) были сопоставлены МО переходного состояния. Полученное таким образом положение переходного состояния относительно реагентов и продуктов согласуется с предсказаниями, полученными на основе постулата Хэммонда, обсуждавшимися ранее.

Индексы реакционной способности.

Индексами реакционной способности (ИРС) называются полученные в результате квантовохимических расчетов электронные и энергетические характеристики системы, которые коррелируют с экспериментальными данными о реакционной способности. Из этого общего определения ясно, что таких индексов существует достаточно много и с каждым годом становится все

больше. Практическое применение ИРС следует рассматривать в плане образования набора расчетных величин - дескрипторов, - коррелирующих с конкретными свойствами молекулярной системы.

В 1990г. использование метода ИРС для биологически активных молекул привело к формулировке Ханшем задачи QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship). Эта задача состоит в создании моделей на основе количественных корреляций между свойствами (например, биологической активностью) больших молекул и суммой химических дескрипторов составляющих их функциональных групп. При этом предполагается, что любое свойство большой молекулы приближенно определяется суммой свойств входящих в нее функциональных групп. Сейчас наибольший интерес представляют обратные QSAR-задачи, состоящие в генерации новых структур с заданными свойствами - молекулярный дизайн.

Рассмотрим наиболее распространенные ИРС. Они делятся на две группы. Первые определяются в приближении реагирующей молекулы (приближении локализации), когда учитывают свойства переходного состояния химической реакции. Вторые - в приближении изолированной молекулы с учетом статических свойств лишь исходных веществ или предреакционного комплекса: структуры и энергии граничных МО, зарядов, порядков связей и т.д.

Статические ИРС возникли как результат давнего желания химиков приписать любой молекуле априорную информацию, необходимую для понимания реакций с ее участием. Это стало бы реальностью, если бы оказалось возможно определить для молекулы “реакционное поле” или “реакционный потенциал”, причем этот потенциал обязательно должен иметь кулоновскую и обменную части. Однако обменный потенциал зависит и от свойств партнера по реакции, из чего сразу же следует ограниченность использования статических индексов.

Реакционную способность молекул с давних пор было принято характеризовать такими статическими ИРС, как валентность атомов и кратность связей. В квантовой химии соответствующие индексы валентности V_A и порядка связи I_{AB} (индексы Уайберга) определяются структурой МО, точнее диагональными $P_{\mu\mu}$ и недиагональными $P_{\mu\nu}$ элементами матрицы зарядов и порядков связей :

$$V_A = \sum_{\mu \in A} (2P_{\mu\mu} - \sum_{\mu \in A} |P_{\mu\mu}|^2) \quad (11)$$

$$I_{AB} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} |P_{\mu\nu}|^2 \quad (12)$$

Важной особенностью этих индексов является их инвариантность относительно унитарного преобразования базисных орбиталей.

Индексы Уайберга предоставляют возможность грубой оценки длин связей в сугубо ковалентных молекулах в основном электронном состоянии. Дело в том, что квантовохимический индекс Уайберга не чувствителен к длине связи. Например, индексы связей СС в молекулах этана, этилена и ацетилена при варьировании равновесной длины связи от ординарной до тройной сохраняют близость к значениям 1.0, 2.0, 3.0 (Таблица 1).

Таблица 1.

Индексы Уайберга I_{CC} , вычисленные при межатомных расстояниях, равных равновесным длинам связей R_{CC} в молекулах этана, этилена и ацетилена.

Молекула	$R_{CC} = 1.52 \text{ \AA}$	$R_{CC} = 1.34 \text{ \AA}$	$R_{CC} = 1.20 \text{ \AA}$
H_3C-CH_3	0.99	1.03	1.07
$H_2C=CH_2$	1.95	1.99	2.02
$HC\equiv CH$	2.91	2.94	2.96

Молекулярный электростатический потенциал.

Распространенным и информативным статическим ИРС молекулы является кулоновский потенциал – **молекулярный электростатический потенциал (МЭП)**. Его физический смысл следующий. Пусть заряд q_1 создает в точке пространства с радиус-вектором \mathbf{r} МЭП $V(\mathbf{r})$. Если в эту точку поместить точечный заряд q , то энергия электростатического взаимодействия между зарядом q и зарядом q_1 будет равна qV (в одноэлектронном приближении без учета поляризационной составляющей). В каждой точке \mathbf{r} пространства внутри и вне молекулы МЭП имеет вид :

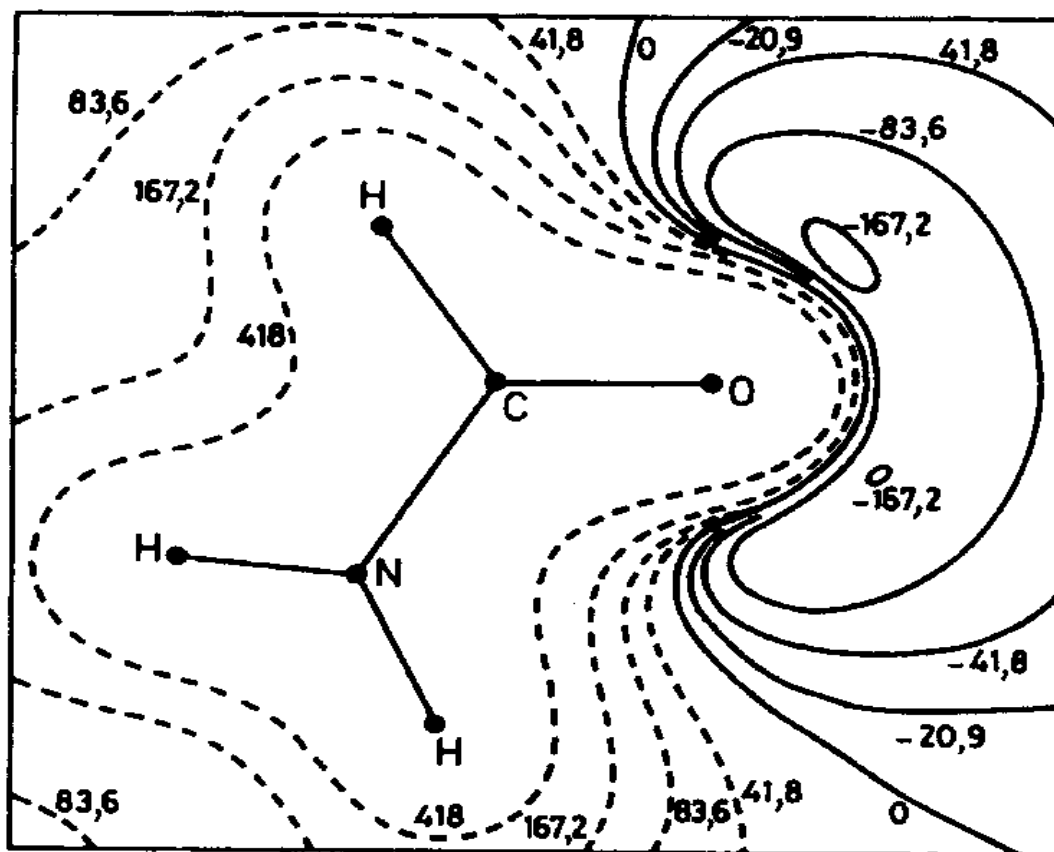
$$V(\mathbf{r}) = -\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} dV_i + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}|e|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (13)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность, $Z_{\alpha}|e|$ и \mathbf{R}_{α} - заряд и радиус-вектор ядра α .

Особый интерес для нас МЭП представляет потому, что необходимая для его расчета электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ может быть не только рассчитана теоретически, но и получена косвенным образом из эксперимента по рентгеноструктурному анализу. Кроме того, именно МЭП определяет силы Гельмана-Фейнмана, действующие на ядра молекулы при их отклонениях от положения равновесия.

Лучший способ визуализации МЭП состоит в построении контурных карт изопотенциалов, создаваемых молекулами. Рассмотрим несколько примеров (Рис.13, 14):

1) Глубокие хорошо локализованные потенциальные минимумы показывают (Рис. 13), что молекула формамида будет протонироваться по неподеленным электронным sp^2 -парам атома кислорода.



2) Карты МЭП часто позволяют интерпретировать электрофильные и нуклеофильные свойства молекул в основном и электронно-возбужденном состояниях. Они чувствительны даже к малым изменениям молекулярной структуры. В последние годы это привело к использованию МЭП в качестве дескрипторов реакционной и селективной способности в QSAR-задачах. При этом только один из реагентов рассматривается в явном виде, а второй заменяется точечным зарядом. Их энергия взаимодействия рассчитывается без учета поляризационной составляющей. Случай взаимодействия краун-эфиров с положительными ионами дает иллюстрацию сказанному. Краун-эфиры – органические молекулы, имеющие неплоский макроциклический фрагмент (“корону”), образованный чередующимися атомами С и О – обладают различной селективной способностью по отношению к разным положительным ионам, захватывая некоторые из них внутрь полости молекулы. На рис. 14 показан МЭП в двух краун-эфирах : дибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{28}O_6$ и динитрилдибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{26}N_6O_{10}$.

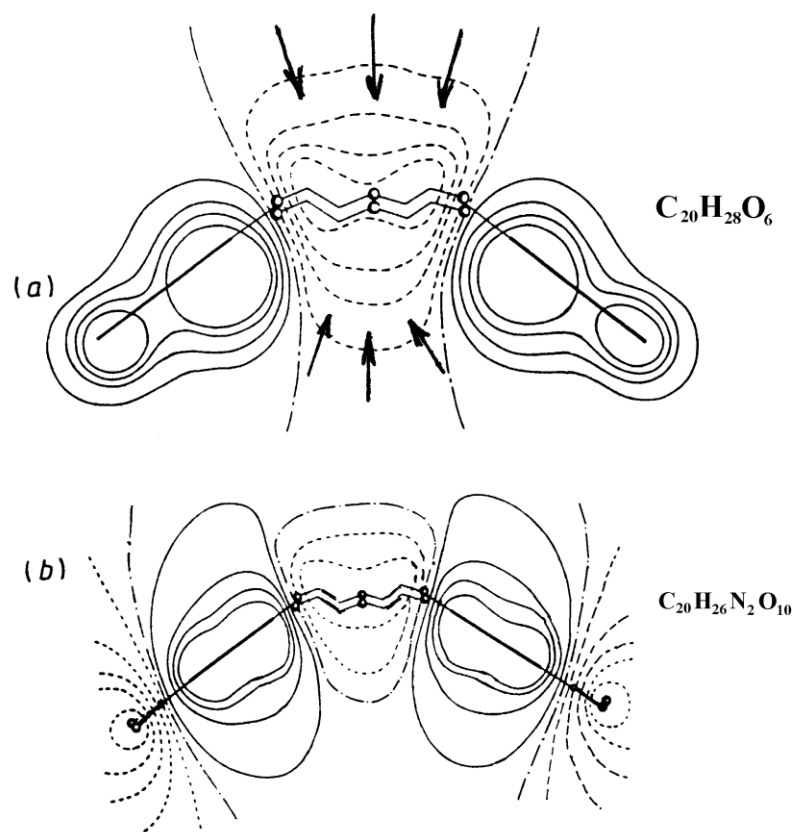


Рис. 14. МЭП краун-эфиров: дибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{28}O_6$ (а) и динитрилдибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{26}N_2O_{10}$ (б). Области отрицательного потенциала обозначены пунктирными линиями (---), положительного потенциала – сплошными линиями (—), поверхности нулевого потенциала – штрих-пунктирными линиями (-·-·-).

В первой молекуле МЭП характеризуется отрицательной областью внутри полости, имеющей форму двухсторонней открытой воронки. Линии нулевого потенциала разделяют гидрофильные и гидрофобные части молекулы. Положительный однозарядный ион (ион щелочного металла), попав в область воронки, будет двигаться перпендикулярно эквипотенциальным поверхностям в центр полости, где потенциал максимально отрицателен (т.е. энергия взаимодействия максимальна), и там локализуется, образовав комплекс. В другой молекуле введение электрон-акцепторного заместителя NO_2 в бензольное кольцо, приводит к оттоку ЭП от макроцикла на периферию молекулы. Из-за этого МЭП в полости становится менее отрицательным и форма его изменяется: теперь он напоминает “закрытую” воронку (роль “крышки” играет поверхность нулевого потенциала). В этом случае образование комплекса с положительным ионом затруднительно, т.к. активационный барьер значительно выше. Все сказанное качественно объясняет наблюдаемое экспериментально экстракционное поведение обеих молекул.

Для существенно ионных соединений уже эффективные заряды на атомах в приближении “первого порядка” дают МЭП, пригодный для предсказания

направления атаки при взаимодействии. МЭП позволяет оценить только электростатическую составляющую энергии ММВ $E_{\text{эл/стат}}$. Но для корректного определения последней не меньшее значение может иметь, как известно, индукционная составляющая $E_{\text{инд}}$, равная сумме поляризационной и дисперсионной энергий ($E_{\text{инд}} = E_{\text{пол.}} + E_{\text{дисп.}}$). Оценить $E_{\text{инд}}$ позволяет рассмотрение взаимодействия граничных МО реагирующих молекул.

Метод граничных орбиталей. Теория жестких и мягких кислот и оснований.

Метод граничных орбиталей, предложенный в 1952 г. Фукуи, определяет относительную реакционную способность соединений по энергии граничной МО: верхней занятой (ВЗМО) нуклеофила или нижней вакантной (НВМО) электрофила. Положительная энергия НВМО определяет нуклеофильные свойства молекулы, отрицательная – электрофильные. Предпочтительные места атаки определяются индексом реакционной способности – граничной плотностью электрона f_r на атоме r :

$$f_r = 2 \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in r} c_{i\mu}^* c_{i\nu} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dV \quad (14)$$

где $c_{i\mu}$, $c_{i\nu}$ - коэффициенты разложения ВЗМО (НВМО) i по АО χ_{μ} , χ_{ν} атома r .

Все соединения делятся на два больших класса. Региоселективность взаимодействия в одном из них определяются зарядами на атомах q_i , во втором - граничной плотностью электрона на атомах f_r .

Рассмотрим дианионные формы ксантеновых красителей и более простые соединения I-V (Рис. 15). Все эти анионы являются нуклеофилами в основном электронном состоянии и электрофилами в электронно-возбужденном состоянии. Независимо от природы гетероатома и карбоксиарильного заместителя (а также в случае отсутствия последнего) центрами электрофильной атаки соединений I-V в основном электронном состоянии являются атомы углерода C^{1a} , C^{9a} с максимальной плотностью электрона на ВЗМО f_C , центром нуклеофильной атаки в электронно-возбужденном состоянии – атом углерода C^9 с максимальной плотностью электрона на НВМО f_C (Таблица 2).

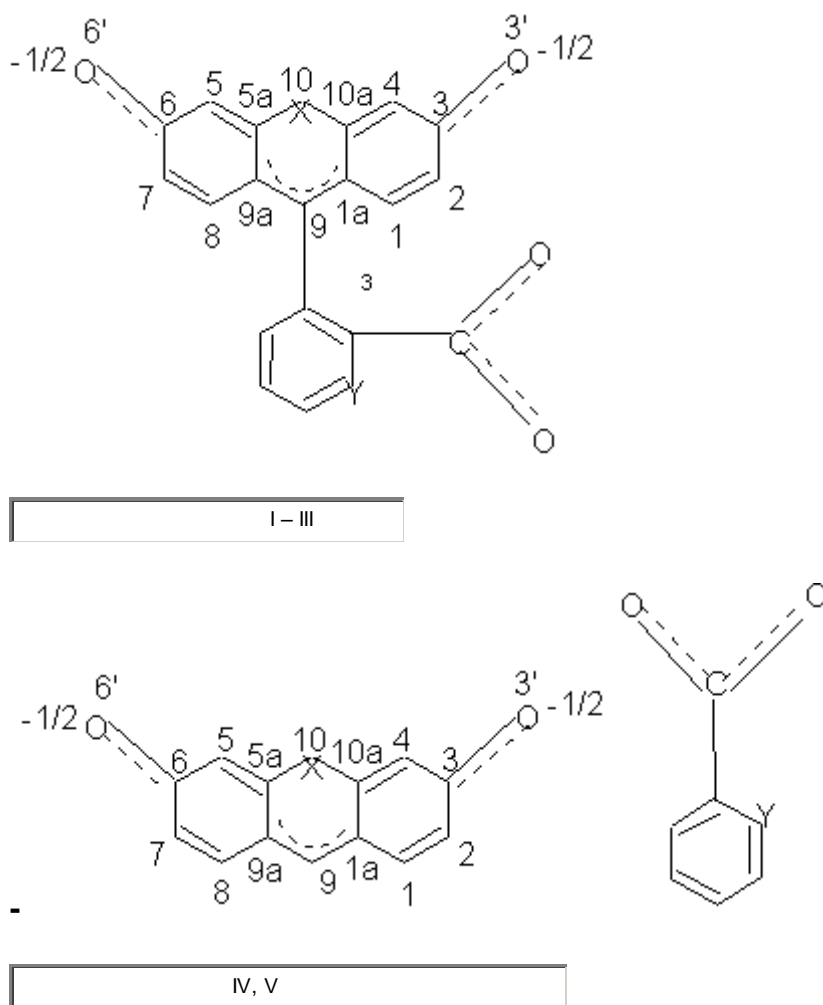


Рис. 15. Дианионы ксантеновых красителей: **I** 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидроксиксантилия $X = O$, $Y = C$; **II** 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидрокситиоксантилия $X = S$, $Y = C$; **III** 9-(2-карбоксипиридил)-3,6-дигидроксиксантилия $X = O$, $Y = N$. Анионы **IV** 9H-3,6-дигидрокситиоксантилия $X = S$; **V** 9H-3,6-дигидроксиксантилия $X = O$; **VI** 2-карбоксифенила $Y = C$; **VII** 2-карбоксипиридина $Y = N$.

Соединения из двух указанных классов точно соответствуют двум категориям, которые были установлены Пирсоном и названы “мягкими” и “жесткими” кислотами и основаниями (как Бренстеда, так и Льюиса). При этом “жесткие” кислоты (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , BF_3 , $AlCl_3$ и т.д.) должны быстрее реагировать с “жесткими” основаниями (OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3 , RNH_2 и т.д.), а “мягкие” кислоты – с “мягкими” основаниями.

Квантовая химия объясняет предпочтительность взаимодействия “мягкий” – “мягкий” сильным взаимодействием ВЗМО нуклеофила – НВМО электрофила с небольшой разностью энергий и значительной поляризуемостью (Рис. 16). Под поляризуемостью понимается степень деформации электронной плотности молекулы под действием электростатического поля, создаваемого партнером по реакции. Считается, что высокая поляризуемость обеспечивается значительной удаленностью электронной пары от атомного ядра – большим ионным

радиусом. Действительно, все представленные в Таблице 2 анионы являются мягкими соединениями. Известно, что в фотокаталитических системах выделения водорода из воды в щелочной среде происходит восстановление электронно-возбужденных состояний красителей I-III под действием довольно мягких нуклеофилов – триэтанолamina, фенола, этанола; причем более мягкий триэтанолamin более эффективен, чем два других нуклеофила. Региоселективность взаимодействия этих реагентов определяется вкладом АО в граничные МО, а не распределением зарядов на атомах. Распределением зарядов на атомах контролируются сольватационные эффекты, которые в полярном растворителе могут быть значительны.

Таблица 2.

Граничная плотность электрона f_r , а.е., на атомах дианионных форм ксантеновых красителей и более простые соединений I-V ^{a)}.

МО ^{б)}	Атом	I	II	III	IV	V
ВЗМО	C^{1a}	0.46	0.46	0.46	0.48	0.48
	C ²	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19
	C ^{3'}	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11
	C ⁴	0.21	0.22	0.21	0.21	0.21
НВМО	C^{1a}	0.68	0.65	0.68	0.62	0.66
	C ¹	0.18	0.15	0.18	0.16	0.18
	C ²	0.10	0.06	0.11	0.09	0.13
	C ^{10a}	0.11	0.15	0.11	0.11	0.10

Примечание. ^{a)} Химические названия соединений I-V и нумерация атомов даны на Рис.15 ; ^{б)} Структура граничных МО приведена с учетом наличия в соединениях I-V плоскости симметрии. Атомы с $f_r < 0.1$ а.е. не указаны.

Предпочтительность взаимодействия “жесткий” - “жесткий” на первый взгляд не столь очевидна : с точки зрения орбитальных взаимодействий вариант “жесткий” - “мягкий” энергетически более выгоден. Клопман объяснил предпочтительность взаимодействия “жесткий” - “жесткий” тем, что жесткие соединения, обладая малым радиусом и незначительной поляризуемостью, являются источниками сильного электростатического поля. Высокая энергия электростатического взаимодействия компенсирует небольшую стабилизацию предреакционного комплекса за счет взаимодействия граничных МО. Пирсон предложил другое объяснение, полагая, что частичные заряды на атомах

жестких соединений больше, чем на атомах мягких систем. Отсюда следует предпочтительность взаимодействия “жесткий” - “жесткий”.

Концепция Пирсона охватывает два различных типа реакций: “контролируемые граничными орбиталями” и “контролируемые зарядом”. Реакция считается **орбитально контролируемой**, если основным вкладом в энергию ММВ предреакционного комплекса является $E_{\text{инд.}} = E_{\text{пол.}} + E_{\text{дисп.}}$. В этом случае ВЗМО нуклеофила и НВМО электрофила отделены от других занятых и вакантных МО энергетической щелью не менее 1эВ. Реакция считается **зарядово контролируемой**, если основным вкладом в энергию ММВ предреакционного комплекса является $E_{\text{эл/стат.}}$. При этом величина энергетической щели, отделяющей ВЗМО нуклеофила и НВМО электрофила от других занятых и вакантных МО гораздо меньше 1 эВ. Так, рассмотренная выше реакция Дильса-Альдера, по крайней мере на начальных стадиях, является зарядово контролируемой, чем и объясняется ее достаточно высокий энергетический барьер. Реакция электрофильного замещения монозамещенных бензолов (Рис. 2) на стадиях I, III и IV является зарядово контролируемой, на стадии II – орбитально контролируемой.

Заметим, что поскольку МЭП отражает распределение полной плотности заряда, включающей ядра, а не электронной плотности МО и, то он имеет предсказательную силу лишь в отношении реакций, контролируемых распределением зарядов на атомах. Граничная плотность электрона f_r на атоме r, напротив, определяет оптимальные места атак лишь в орбитально контролируемых реакциях.

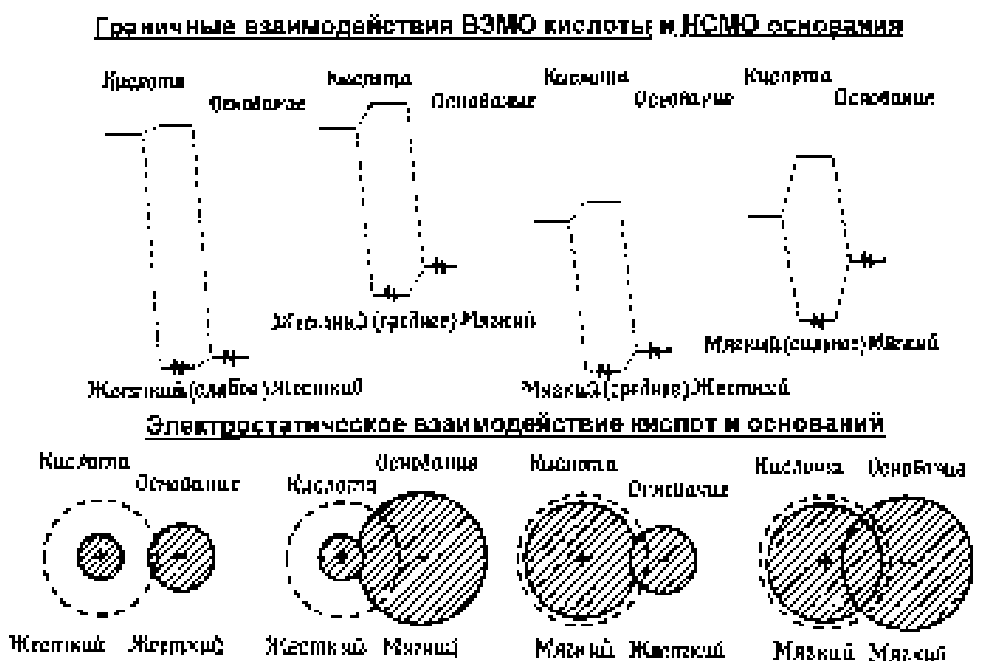


Рис. 16. Четыре возможных случая кислотно-основного взаимодействия. (В скобках указан тип взаимодействия с точки зрения теории ЖМКО).

Абсолютная жесткость и абсолютная мягкость молекулярных систем.

Пирсон ввел в рамках теории МО индекс абсолютной (химической) “жесткости” η и “мягкости” S :

$$S = \frac{1}{2\eta}, \eta = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}), \quad (15)$$

где $\epsilon_{\text{НВМО}}$, $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ – энергия НВМО и ВЗМО, соответственно.

Приведенные в Таблице 3 значения абсолютной жесткости и мягкости позволяют исследовать влияние природы гетероатома и карбоксиарильного заместителя на реакционную способность и электронный спектр дианионных форм ксантеновых красителей. Моделирующие дигидроксиксантилиевый фрагмент красителя анионы IV, V являются мягкими нуклеофилами. Модели карбоксиарильных заместителей анионы VI, VII – жесткие нуклеофилы. Поэтому влияние карбоксиарильного заместителя должно сводиться к электростатическому эффекту. Поскольку оба фрагмента красителя заряжены отрицательно, их сближение должно сопровождаться сильным электростатическим отталкиванием, в результате которого энергии всех занятых и вакантных МО должны повышаться примерно на одинаковую величину. При этом существенного изменения структуры МО происходить не должно (что подтверждается данными Таблицы 2), и расстояния между энергетическими уровнями должны сохраняться. Действительно, значения S и η красителей I, III и более простого аниона V, а также красителя II и аниона IV одинаковы. Таким образом, карбоксиарильный заместитель существенно повышая нуклеофильность красителей I-III, должен мало влиять на их спектр поглощения. Действительно, батохромный (длинноволновой) сдвиг длинноволновой полосы спектра поглощения красителя I по сравнению с более простым анионом V составляет всего 0.054 эВ (5 нм). Замена гетероатома $O \rightarrow S$ приводит к небольшому уменьшению жесткости η (и увеличению мягкости S) красителя II по сравнению с красителем I, что коррелирует с наблюдаемым небольшим 0.09 эВ (18 нм) батохромным сдвигом длинноволновой полосы спектра поглощения красителя II по сравнению с I.

Таблица 5.3.

Абсолютная мягкость S и жесткость η дианионных форм некоторых ксантеновых красителей и более простых соединений, эВ⁻¹, эВ.

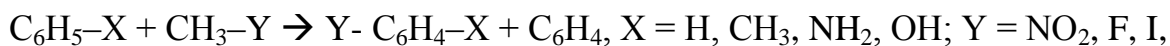
Соединение ^{a)}	Качественная оценка	S	η
--------------------------	---------------------	-----	--------

I. Дианион 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидроксиксантилия	Мягкий	0.154	3.248
II. Дианион 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидрокситиоксантилия	Мягкий	0.160	3.132
III. Дианион 9-(2-карбоксипиридил)-3,6-дигидроксиксантилия	Мягкий	0.154	3.240
IV. Анион 9Н-3,6-дигидрокситиоксантилия	Мягкий	0.159	3.137
V. Анион 9Н-3,6-дигидроксиксантилия	Мягкий	0.154	3.241
VI. Анион 2-карбоксифенила	Жесткий	0.123	4.057
VII. Анион 2-карбоксипиридина	Жесткий	0.126	3.957

Примечание. ^{a)} Соединения I-VII представлены на Рис. 15.

Введение ИРС абсолютной жесткости η и мягкости S уничтожило четкую границу между жесткими и мягкими соединениями : каждой системе присущи оба эти свойства. Теперь понятие предпочтительности взаимодействий “жесткий-жесткий” и “мягкий-мягкий” заменяется понятием предпочтительности взаимодействий соединений электрофильной и нуклеофильной природы с близкими значениями η и S .

Так, согласно значениям S и η (Таблица 4) в реакции электрофильного замещения у ароматического углерода :



реакционная способность электрофильных молекул CH_3-Y будет возрастать в ряду повышения мягкости $CH_3-NO_2 > CH_3-I > CH_3-F$, а нуклеофильных молекул C_6H_5-X – в ряду увеличения жесткости $C_6H_5-CH_3 > C_6H_5-OH > C_6H_5-NH_2 > C_6H_5-H$.

Таблица 4.

Абсолютная мягкость (S) и жесткость (η) некоторых органических соединений алифатической и ароматической природы.

Молекула	S	η
НУКЛЕОФИЛЫ		
CH₃-H	0.055	9.127
CH₃-NH₂	0.070	7.135
CH₃-OH	0.066	7.526
CH₃-C₆H₅	0.105	4.762
H- C₆H₅	0.140	3.579
NH₂- C₆H₅	0.110	4.537
OH- C₆H₅	0.110	4.567
ЭЛЕКТРОФИЛЫ		
CH₃-NO₂	0.090	5.585
CH₃-F	0.061	8.251
CH₃-I	0.088	5.691
I- C₆H₅	3.831	0.261
F- C₆H₅	0.444	1.126
NO₂- C₆H₅	0.965	0.518
CN- C₆H₅	0.536	0.933

Функции Фукуи.

Абсолютные жесткость η и мягкость S связаны с локальной жесткостью $h(r)$ и локальной мягкостью $s(r)$ функцией Фукуи $f(r)$:

$$s(r) = f(r) * S, (16)$$

$$\eta = f(r) * h(r).$$

Согласно определению Парра и Янга **функциями Фукуи** называются функции, определяющие локальные изменения электронной плотности $\rho(r)$ при увеличении $f^+(r)$ или уменьшении $f^-(r)$ числа электронов в системе :

$$f^+(r) = \rho_{N0+1}(r) - \rho_{N0}(r), (17)$$

$$f(r) = \rho_{N0}(r) - \rho_{N0-1}(r).$$

Использование карт функций Фукуи для определения наиболее предпочтительных мест электрофильной, нуклеофильной и радикальной атак на примере молекулы H_2CO представлено на Рис.17. Наиболее предпочтительным центром нуклеофильной атаки является атом углерода, которому соответствует глобальный максимум функции Фукуи $f^+(r)$, а электрофильной и радикальной атак - атом кислорода, которому соответствуют глобальные максимумы функции Фукуи $f(r)$ и функции Фукуи $f^0(r)$, соответственно.

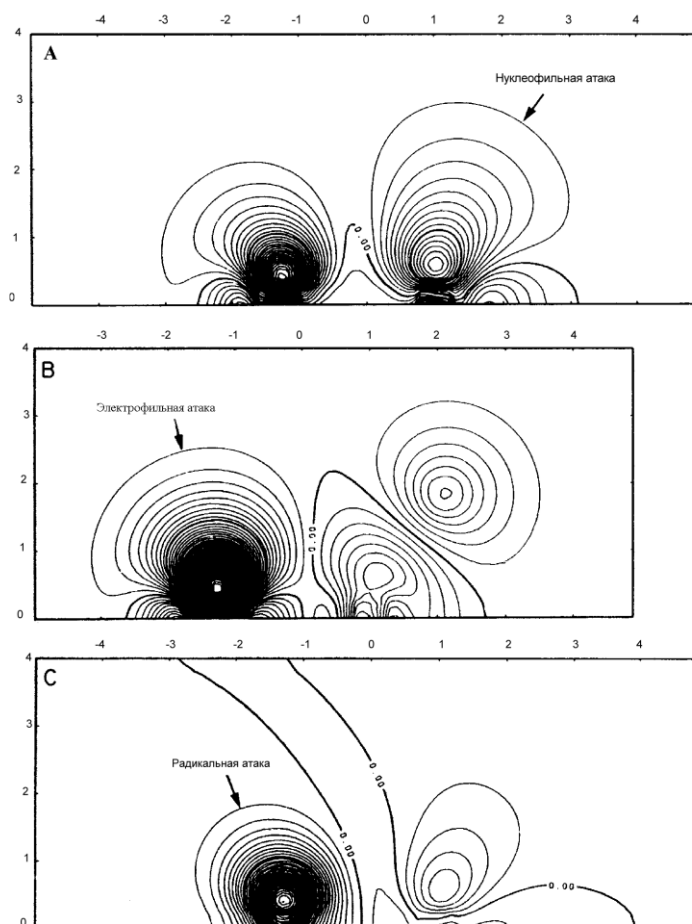


Рис. 17. Контурная карта функции Фукуи для молекулы H_2CO (интервал между контурами 0.005 а.е.) : А. $f^+(r)$ в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы H_2CO ; В. $f(r)$ в плоскости молекулы H_2CO ; С. $f^0(r)$ в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы H_2CO . Координата атома углерода на оси абсцис 1.015 а.е., атома кислорода -1.27 а.е.

На Рис. 18 представлены характеристики нуклеофильных свойств молекул монозамещенных бензолов на примере молекулы бензальдегида – карты функции Фукуи $f(r)$ и МЭП в плоскостях 1 и 2.

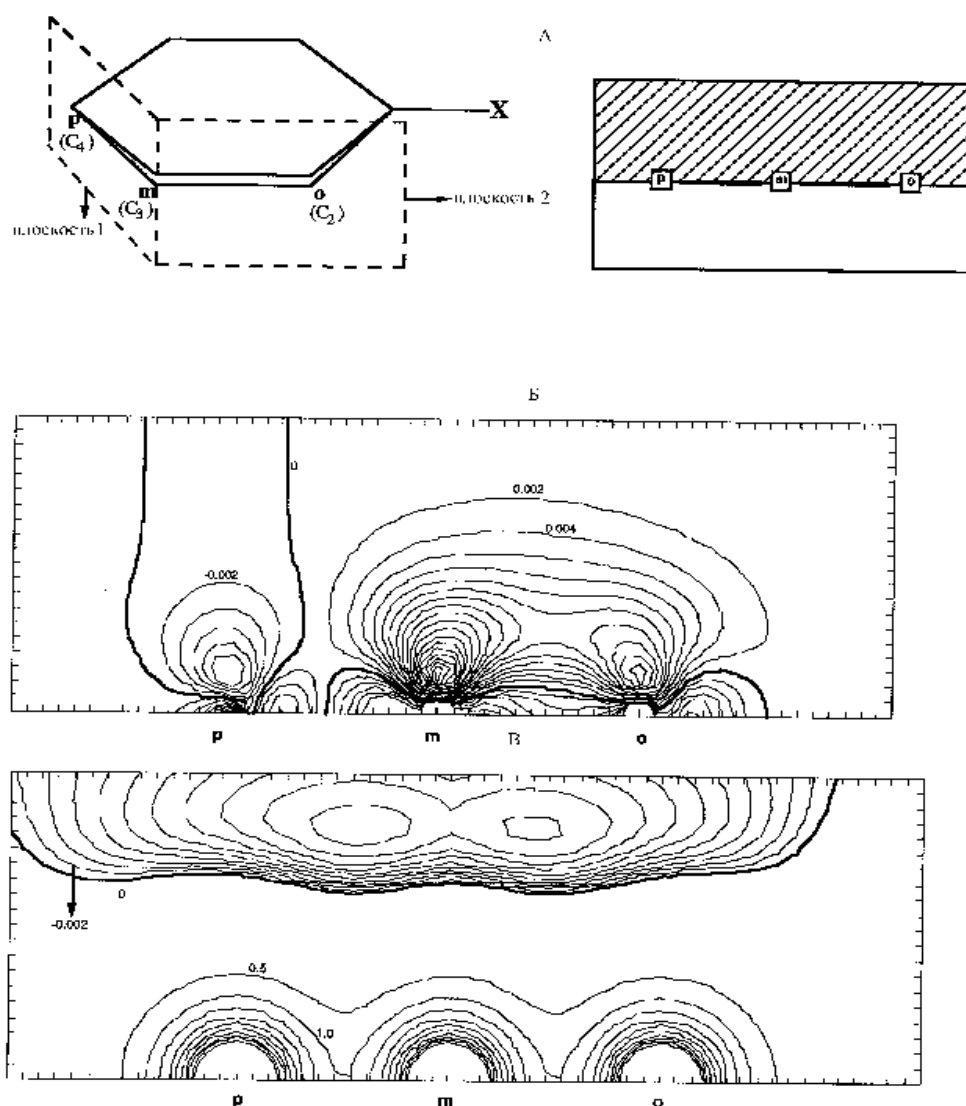


Рис. 18. Функция Фукуи и МЭП в молекулах монозамещенных бензолов: А. Схематический вид контурной карты функции Фукуи и МЭП (изображенный справа) получен совмещением сечений плоскостями 1 и 2. Плоскости 1 и 2 (изображенные слева) перпендикулярны плоскости ароматического кольца и проходят через атомы углерода в пара (р)- и мета (m)-положениях по отношению к заместителю Х (плоскость 1) и в мета (m)- и орто (о)-положениях (плоскость 2); Б. Контурная карта функции Фукуи $f(r)$ молекулы C_6H_5-CHO в плоскостях 1 и 2. Контурные линии соединяют точки с одинаковыми значениями функции $f(r)$: жирные линии - $f(r) = 0$, отрицательные значения $f(r)$ уменьшаются, а положительные увеличиваются с интервалом между контурами 0.002 ; В. Контурная карта МЭП молекулы C_6H_5-CHO в плоскостях 1 и 2. Контурные линии соединяют точки с одинаковыми значениями МЭП : жирные линии - МЭП = 0, отрицательные значения МЭП уменьшаются с интервалом между контурами 0.002, положительные - увеличиваются с интервалом между контурами 0.5.

Согласно карте функции Фукуи, электрофильная атака возможна по атомам углерода (m и о) в мета- и орто-положениях по отношению к заместителю $X =$

СНО, где значения функции $f(r)$ положительны. Мета-положение, более предпочтительно, так как здесь плотность контуров больше. Электрофильная атака по атому углерода в паро-положении (р) существенно затруднена: значения функции $f(r)$ в области атома р отрицательны. Теоретическая оценка относительной предпочтительности реакционных центров $m > o \gg p$ полностью совпадает с экспериментальной. Согласно карте МЭП относительная активность реакционных центров $m \gg p > o$ для атомов углерода в пара- и орто-положениях (р и о) противоречит эксперименту. Очевидно, молекула бензальдегида является существенно мягким соединением. Ее реакционную способность предсказывает карта функции Фукуи.

Энергия диссоциации химической связи в молекулярной системе.

Недавно при анализе колебаний молекул был предложен новый ИРС – **энергия активации реакции разрыва химической связи** (Таблица 5). При феноменологическом изучении взаимодействий молекул с поверхностью металла: оказалось, что потенциал взаимодействия хорошо аппроксимируется потенциалом Морза с параметрами D_e и a :

$$V(r) = D_e (1 - \exp(-ar))^2. \quad (18)$$

При использовании эффективного оператора энергии ангармоничной колебательной задачи был введен ИРС D , который для каждой валентной связи в молекулярной системе рассчитывается как параметр D_e потенциала Морза с поправкой на энергию нулевых колебаний:

$$D = D_e - E_{\text{нк}}, \quad (19)$$

Таблица 5.

ИРС D на основе потенциала Морза и экспериментальные значения D_3 , энергии связей CU для молекул YCX_3 .

Параметры ^{a)}	$DCCl_3$	$HCCl_3$	HCF_3	$ClCF_3$	ICF_3
$D_e, \text{см}^{-1}$	32437.2	30675.3	38660.0	30500.0	19393.4
$E_{\text{нк}}, \text{см}^{-1}$	1137.4	1487.3	1535.1	267.1	166.8
D, кДж/моль	374.5	349.2	444.2	361.7	230.0
D_3, кДж/моль	369.2 ± 7 ^{b)}	358.2	446.4 ± 4.2	360.2 ± 3.3	231.5

Примечание. ^{a)} D_e – параметр потенциала Морза, $E_{\text{нк}}$ – энергия нулевых колебаний осциллятора CH (CD). $1 \text{ см}^{-1} = 1.1964807 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль}$; ^{b)}

Увеличение энергии связи в молекуле $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ при изотопном замещении $\text{H} \rightarrow \text{D}$ плюс D_3 (HCCl_3).

Этот ИРС развивает направление, связанное с расчетами в приближении реагирующей молекулы индексов энергии активации и теплового эффекта химической реакции, которые подробно рассмотрены выше. В случае связей локализованных в квантовохимическом смысле, при диссоциации по которым симметрия системы сохраняется, ИРС D совпадает по величине с энергией активации разрыва этой связи и предоставляет возможность оценки последней из колебательного спектра молекулы. Результаты апробации нового метода на примере определения энергии связи C-Y в молекулах вида YCX_3 представлены в Таблице 5. Теоретические и экспериментальные величины находятся в весьма удовлетворительном согласии.

Орбитальные модели взаимодействия молекул с поверхностью. Хемосорбция

Хемосорбцией (локализованной адсорбцией) называется процесс образования химической связи между молекулярной системой адсорбата и поверхностью твердого тела, кинетика которого описывается теорией абсолютных скоростей химических реакций (см. ур. (2)). Чтобы описать хемосорбцию необходимо описать образование адсорбционной связи с поверхностью, а так же сопутствующие изменения энергетических и структурных характеристик молекулы адсорбата. Для этого необходимо создать адекватную квантово-химическую модель, в качестве которой естественно использовать модель молекулярного кластера. Параметры этой модели могут сравниваться с экспериментальными величинами, полученными методами кинетики и термодинамики, с использованием уравнений (3)-(7) или метода индексов реакционной способности. Кластер состоит из частицы адсорбата и некоторого количества частиц адсорбента, для которых решаются уравнения Хартри-Фока-Рутана. Когда этот подход был предложен (начало 80-х годов), состояние вычислительной техники позволяло рассчитать кластеры, состоящие всего из 5-10 атомов адсорбента. На столь малых кластерах не удавалось добиться сходимости результатов с ростом их размера и воспроизвести структурные и энергетические характеристики твердого тела (например, энергию уровня Ферми – аналога ВЗМО в твердом теле). Поэтому был сделан вывод, что кластерная модель не обеспечивает плавный переход от кластера к твердому телу, а значит, она непригодна и для расчета хемосорбции на его поверхности. В середине 80-х годов было, однако, установлено, что осцилляции энергии хемосорбции с ростом размера кластера объясняются наличием на границе кластера оборванных связей. Достаточно их “насытить”, чтобы уже на небольших кластерах (10-20 атомов) добиться не только сходимости энергии хемосорбции, но и согласия ее величины с экспериментом. Вывод: адсорбционная связь имеет локализованный характер. Основным фактором, определяющим ее энергию, является перекрывание между орбиталями адсорбата и небольшого числа атомов на поверхности адсорбента. Расчеты хемосорбции атома водорода на поверхности никеля показали, что добавление

или изъятие 1 электрона приводит к сдвигу уровня Ферми на 7 эВ и к изменению энергии хемосорбции лишь на 0.1 эВ. Можно полагать, что энергия уровня Ферми твердого тела не оказывает существенного влияния на энергию хемосорбции.

Развитие в последние годы новых экспериментальных методов - электронной спектроскопии высокого разрешения (до 10^{-15} с), получения ультравысокого вакуума (для обеспечения чистоты эксперимента и высокой точности измерений), выращивания практически бездефектных монокристаллов - стимулировало интенсивные квантово-химические исследования хемосорбции. Оказалось, что даже расчеты в ограниченных базисах (например, 3-21G) кластеров из нескольких сотен атомов, достаточны для воспроизведения энергии уровня Ферми в ионных кристаллах. Так, была рассчитана адсорбция малых молекул (H_2 , CO, CO_2 , H_2O) на поверхности ионных монокристаллов (NaCl). Кластер содержал одну или несколько молекул адсорбата и 200-300 ионов Na^+ и Cl^- .

Поиск недорогого и эффективного подхода к изучению хемосорбции привел к феноменологическому методу ВОС-МР (нормировка порядка связи – потенциал Морза) для исследования хемосорбции атомов и молекул на поверхности металла. В основе метода лежат следующие четыре приближения:

1. Энергия любого двухцентрового связывающего взаимодействия описывается потенциалом Морза (18). Двухцентровый порядок связи равен экспоненциальному члену потенциала Морза $\chi = \exp(-ar)$;
2. Полный порядок связи объединенной системы из атомов частицы адсорбата и атомов на поверхности металла, с которыми образуются адсорбционные связи, нормирован на 1.
3. Приближение аддитивности связей;
4. Приближение ближайших соседей.

При этом было выявлено высокое качество описания связей между атомами потенциалом Морза. Метод ВОС-МР позволил адекватно интерпретировать хемосорбцию атомов на поверхности переходных металлов при малой степени покрытия. Энергетические характеристики хемосорбции молекул и многоатомных радикалов могут получаться в худшем согласии с экспериментом. Этот результат можно существенно улучшить путем введения многочастичного оператора энергии для колебательной задачи. Результатом приложения оператора энергии на основе потенциала Морза явилось введение нового ИРС D (19).

Квантовая химия каталитических реакций

Квантовая химия не предлагает принципиально новых методов для изучения гомогенного катализа, отличных от описанных выше. Некоторая специфика, тем не менее, существует. Она связана с тем, входит или нет молекула катализатора в переходное состояние химической реакции. В первом случае речь идет о

наиболее эффективных разновидностях гомогенного катализа, например о таутомерном бифункциональном катализе. Необходимо рассчитать супермолекулу, состоящую из молекул исходных веществ и молекулы катализатора во всех особых точках ППЭ. При этом особое внимание следует уделять тому, к каким изменениям энергетических характеристик и индексов реакционной способности привело изменение структуры переходного состояния, пред- и послереакционных комплексов химической реакции в результате катализа. Учет каталитического влияния растворителя и твердотельной матрицы, когда их молекулы не входят в переходное состояние химической реакции, описан выше.

Квантовая химия каталитических реакций

Квантовая химия не предлагает принципиально новых методов для изучения гомогенного катализа, отличных от описанных выше. Некоторая специфика, тем не менее, существует. Она связана с тем, входит или нет молекула катализатора в переходное состояние химической реакции. В первом случае речь идет о наиболее эффективных разновидностях гомогенного катализа, например о таутомерном бифункциональном катализе. Необходимо рассчитать супермолекулу, состоящую из молекул исходных веществ и молекулы катализатора во всех особых точках ППЭ. При этом особое внимание следует уделять тому, к каким изменениям энергетических характеристик и индексов реакционной способности привело изменение структуры переходного состояния, пред- и послереакционных комплексов химической реакции в результате катализа. Учет каталитического влияния растворителя и твердотельной матрицы, когда их молекулы не входят в переходное состояние химической реакции, описан выше.

5 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердое тело можно рассматривать как очень большую молекулу, в которой соблюдается либо дальний (идеальный), либо ближний порядок расположения атомов или молекул. Первый случай отвечает идеально регулярным кристаллам, симметрия которых описывается 230 федоровскими пространственными группами. Второй, более общий случай, охватывает реальные кристаллы с дефектами кристаллической решетки, аморфные тела, полимеры и т.д.: для них характерна лишь локальная симметрия определенных фрагментов. Для каждого из упомянутых случаев существуют свои способы описания электронной структуры. Идеально регулярные кристаллы считаются бесконечными (наличие поверхности игнорируется) и их волновые функции определяются с явным учетом трансляционной симметрии кристалла. В кристаллах с ближним порядком часто достаточно использовать модифицированные молекулярные модели, выделив некоторый атомный или молекулярный фрагмент – кластер. Рассмотрим оба этих подхода подробнее.

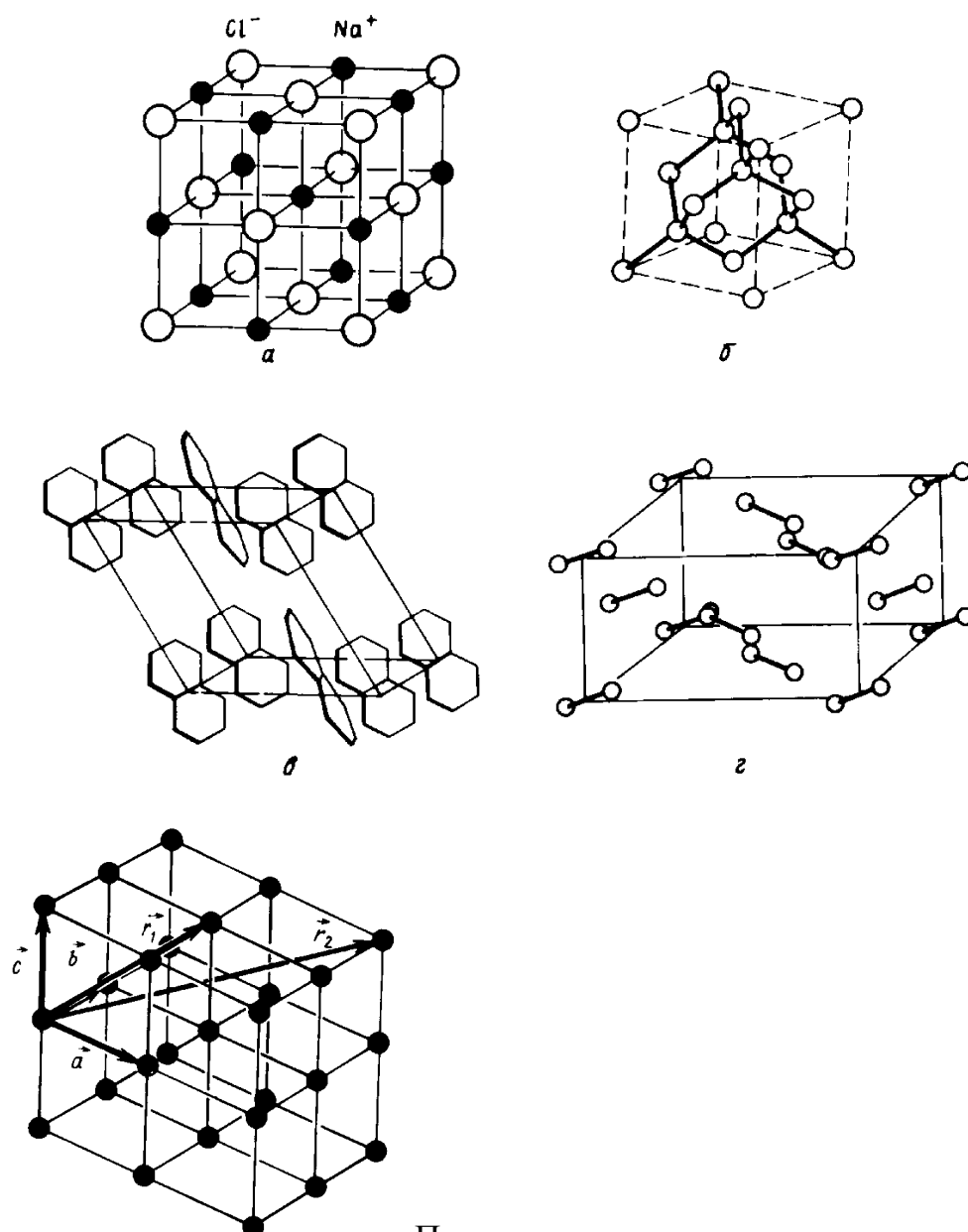
Одноэлектронные волновые функции в бесконечных периодических кристаллах и методы их расчета

Симметричные свойства идеальных кристаллов состоят в следующем. В идеальном кристалле всегда можно ввести три *вектора трансляций*: \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} так, что физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке \vec{r} точно воспроизводятся в любой другой точке \vec{r}' удовлетворяющей условию:

$$\vec{r} = \vec{r}' + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (5.1)$$

где n_1, n_2, n_3 - произвольные целые числа. Совокупность точек \vec{r} , определяемая выражением (5.1), при различных n_1, n_2, n_3 дает кристаллическую решетку, которая описывает регулярное периодическое расположение точек в пространстве.

Параллелепипед, имеющий в качестве ребер вектора \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , называется *элементарной ячейкой* (рис.5.1). Перемещение всего кристалла как целого параллельно самому себе, описываемое вектором \vec{T} , называется *трансляцией*. Вектор трансляции кристаллической решетки связывает любые две точки решетки. $\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (5.2)$



Посредством соответствующих операций трансляций элементарной ячейкой можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Такое свойство кристалла названо *трансляционной симметрией*. На рис.5.2 представлены структуры некоторых атомных и молекулярных кристаллов.

Рис.5.2. Кристаллические структуры NaCl(а), алмаза (б), нафталина и I₂ (г).

Трансляционная симметрия предполагает бесконечную протяженность кристалла. Конечно, регулярные структуры не являются бесконечными, а при отсутствии бесконечности теряется важное свойство трансляционной симметрии.

Один из способов сохранения трансляционной симметрии конечных систем - наложение *циклических граничных условий* (условия Борна-фон-Кармана). Суть их в том, что эквивалентные группы атомов отождествляются друг с другом так, чтобы граница отсутствовала.

Важнейшие электронные свойства периодических кристаллов хорошо видны уже в случае одномерных систем. Для цепочки атомов это равносильно изгибу цепочки в окружность большого радиуса и соединение между собой концевых атомов. Рассмотрим цепочку, состоящую из атомов, разделенных расстоянием a и имеющих один валентный электрон (Li, Na, K и т.д.), описываемый атомной орбиталью $\chi(x)$. Каждое ядро в этих атомах хорошо экранировано внутренними электронами и валентный электрон лишь слабо связан со “своим” остовом. Влияние соседних атомов в цепочке приводит к тому, что валентные электроны могут передвигаться от атома к атому, как если бы они были свободными (модель почти свободных электронов Зоммерфельда). Волновая функция свободного электрона есть бегущая волна $\exp(ikx)$, а его кинетическая энергия равна

$$E_{\text{кин}} = \frac{p^2}{2m} = (\hbar k)^2 / 2m, \quad (5.3)$$

($k = 2\pi/\lambda$ – волновое число или квазиимпульс электрона). Специфика нашей задачи состоит в том, что движение электрона происходит в слабом периодическом потенциале, вид которого обусловлен сортом и расположением атомов в решетке. Это означает, что потенциал $V(x)$ в уравнении Шредингера

$$[T(x) + V(x)] u_k(x) = E u_k(x) \quad (5.4)$$

обладает свойством $V(x) = V(x + na)$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Учет этого обстоятельства при решении уравнения Шредингера приводит к тому, что волновая функция электрона в периодическом потенциале $u_k(x)$ имеет вид модулированной зависящей от волнового числа k бегущей волны

$$u_k(x) = N \sum_n \exp(ikna) \chi(x + na) \quad (5.5)$$

(N – нормировочный множитель), которая также периодична в решетке: $\chi(x) = \chi(x + na)$ и сдвиг цепочки на величину, кратную a , не меняет u_k . Функция u_k , играющая в твердом теле роль атомной орбитали, называется функцией Блоха. При $k = \pm b\pi/a$ волновые функции электрона уже не являются бегущими волнами типа $\exp(\pm ikx)$. Так, при $b=0 \rightarrow k=0$ и

$$u_0(x) = N [\chi(x) + \chi(x + a) + \chi(x + 2a) + \chi(x + 3a) + \dots], \quad (5.6)$$

а при $b=1 \rightarrow k = \pm \pi/a$ и

$$u_{\pi/a}(x) = N [\chi(x) - \chi(x + a) + \chi(x + 2a) - \chi(x + 3a) + \dots] \quad (5.7)$$

(см. рис 5.3). В первом случае АО на разных атомах интерферируют в фазе и результирующая функция Блоха является связывающей и отвечает более низкой энергии. Второй случай отвечает деструктивной интерференции АО и,

а) $k = 0 \quad u_0 = N [\chi(x) + \chi(x + a) + \chi(x + 2a) + \dots]$

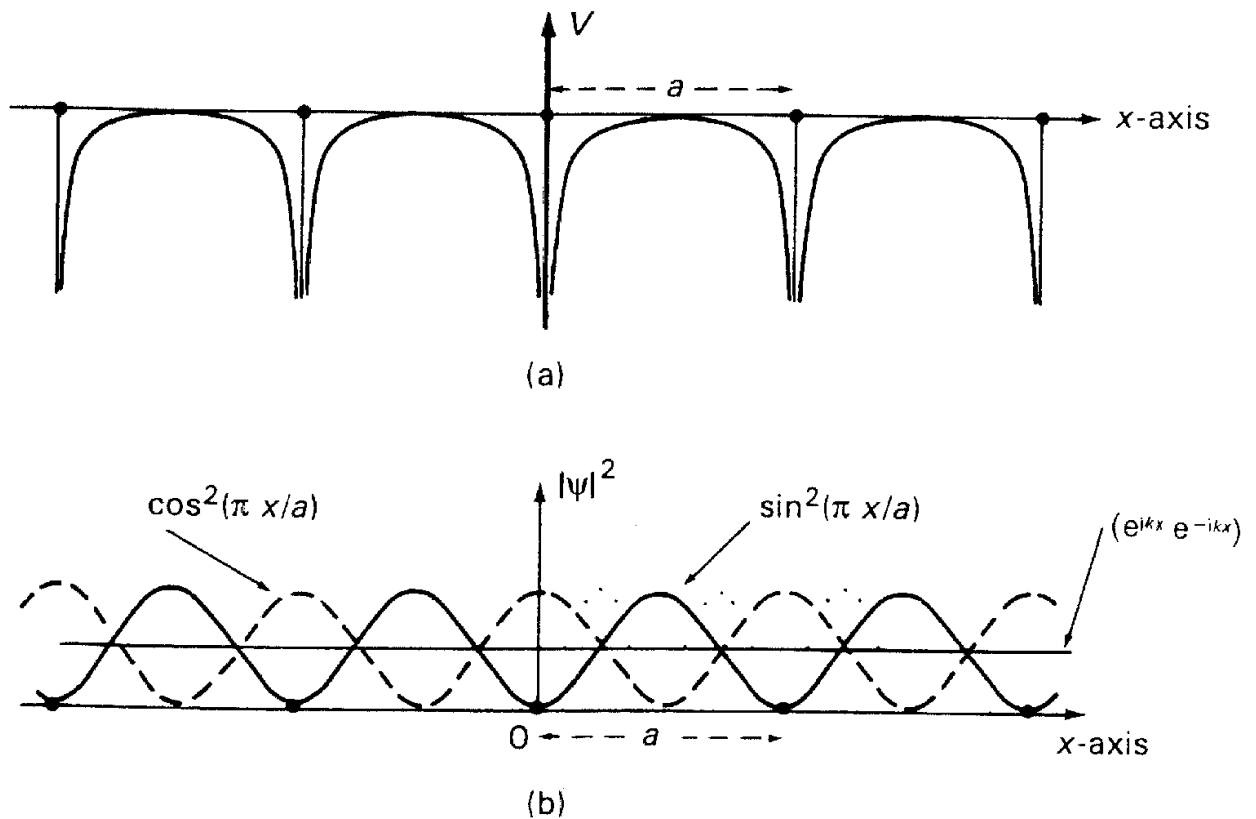


$$\text{б) } k = +\pi/a \text{ и } \pi/a = N [\chi(a) - \chi(x+a) + \chi \dots]$$



Рис.5.3.

соответственно, - разрыхляющей функции Блоха. Таким образом, волновые функции электрона в периодическом потенциале можно ассоциировать со стоячими волнами вида $u_1 = \sin \pi x/a$ и $u_2 = \cos \pi x/a$, каждая из которых есть сумма бегущих волн (рис.5.4). Эти стоячие волны имеют узлы и пучности в разных областях пространства по отношению к создающим внешний потенциал атомным остовам. Это значит, что они отвечают концентрации электронов (которая пропорциональна u^2) в местах, отвечающих различным значениям потенциальной энергии. Так, u_2 описывает концентрации электронов вблизи остовов, где потенциальная энергия минимальна, а u_1 - между остовами.



Число возможных значений k определяется числом узлов кристаллической решетки. Область в k -пространстве, лежащая между $\pm \pi/a$, называется первой зоной Бриллюэна. Поведение электронов в более высоких зонах Бриллюэна

Рис.5.4.

получено из информации о первой зоне (рис.5.5). В пределах первой зоны Бриллюэна энергия по-прежнему имеет вид, близкий к (2). Однако на границах зон Бриллюэна среди возможных ("разрешенных") значений энергии появляются разрывы из-за того, что

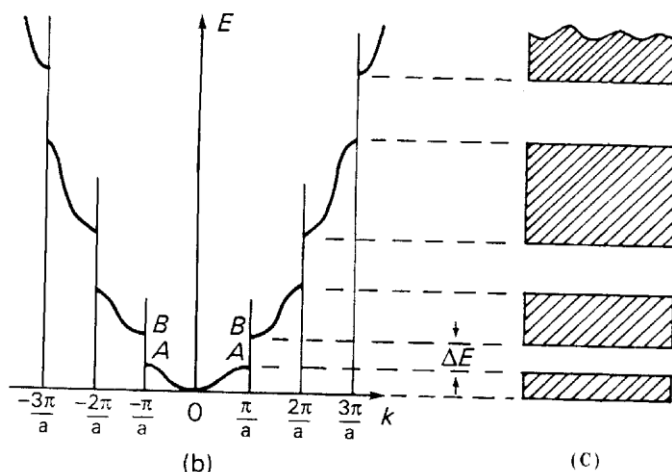
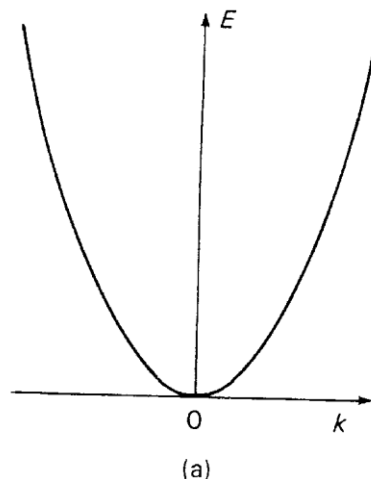
средняя потенциальная энергия электрона, описываемого функцией ψ_2 меньше, чем для случая ψ_1 . Разность энергий E_g называется энергетической щелью.

Кристаллические орбитали – аналоги МО – строятся из функций Блоха (4), которые таким образом играют в кристалле роль базисных функций:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

Таким образом, электроны в кристалле оказываются распределенными по энергетическим полосам (зонам), состоящим из уровней энергии, отвечающих волнам с разрешенными симметрией волновыми векторами. Расстояния между энергетическими уровнями на краях зоны меньше, чем в середине, т.е. плотность уровней (число уровней на единицу энергии) не одинакова по всей зоне: у краев зоны плотность выше. Для описания зависимости расстояния между уровнями от k предполагают непрерывное заполнение зоны (*полосы*) энергетическими уровнями и вводят непрерывную функцию $E(k)$, которую называют также *структурой полосы*. Она описывает закон дисперсии энергии. Высшая орбиталь в твердом теле, заполненная электронами, называется *уровнем Ферми*.

Распределение энергетических уровней в зоне характеризует плотность состояний:



(c)

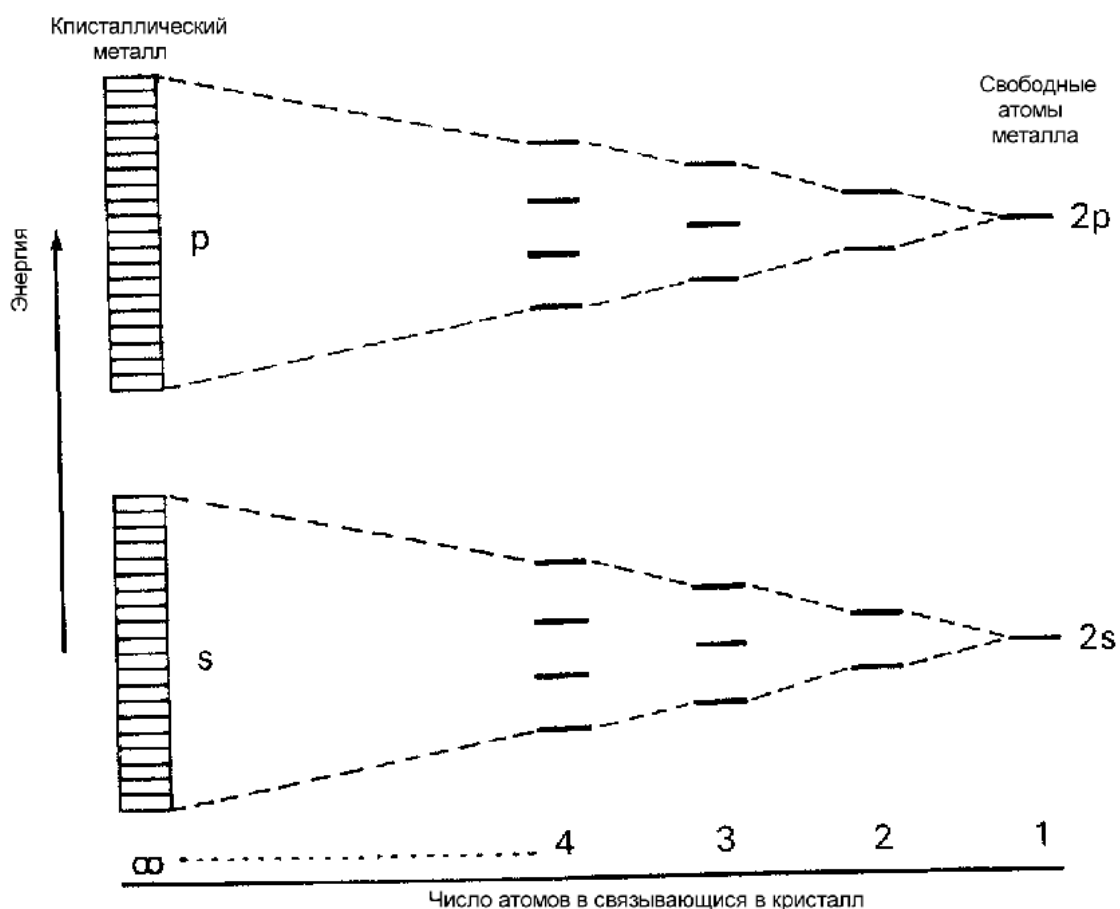
$$D(E) =$$

$$dN(E)/dE. \quad (5.9)$$

Рис.5.
5.

Интегрирование $D(E)$ по dE до уровня Ферми дает полное число кристаллических орбиталей.

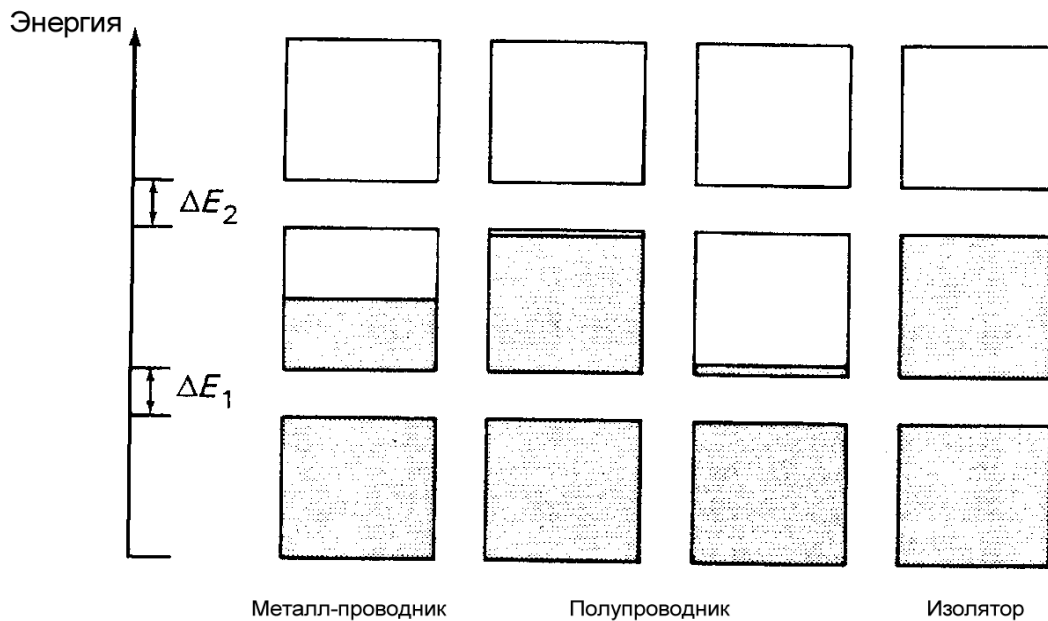
Разность между высшим и низшим энергетическими уровнями называют *шириной зоны* (полосы), она также характеризует *дисперсию* энергии. Ширина зоны определяется величиной взаимодействия между атомами в соседних ячейках и зависит от соответствующих интегралов перекрытия АО.



Промежуток между верхней энергетической зоной, заполненной электронами (валентной), и нижней, не заполненной электронами (зоной проводимости) называется *запрещенной зоной*.

Рис.
5.6.

От того, как заполнена валентная зона и какова ширина запрещенной зоны, зависят многие свойства веществ. Зона Бриллюэна содержит столько разрешенных значений \mathbf{k} - векторов (а значит, столько различных волновых функций), сколько элементарных ячеек N в кристалле. Если кристалл образовался из



атомов с g валентными электронами ($g=1$ для s оболочки; $g=3$ для p оболочки и т.д.), то зона состоит из N_g энергетических уровней, каждый из которых может быть занят 1 или 2 электронами (рис.5.6). Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g \geq 2$ эВ, то вещество называется диэлектриком. Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g < 2$ эВ, то вещество называется полупроводником. Если валентная зона заполнена электронами частично, либо перекрывается с зоной проводимости, то вещество называется металлом.

Рис.5.
7.

Для расчета одноэлектронных волновых функций в кристаллах используют два основных метода.

1. Метод Хартри-Фока. Функции (5.5) используются как базисные и строятся из атомных орбиталей (как правило, ОСТ). Недостатки: из-за учета только корреляции Паули переоценивает ширину запрещенной зоны в 1.5-2 раза; неприменим для расчета Ферми-поверхности металлов.
2. Метод Кона-Шэма – относится к группе методов функционала плотности. Основан на предположении, что электронную плотность можно рассматривать как неоднородный электронный газ, определяющий обменно-корреляционные эффекты. Одноэлектронные уравнения имеют вид (атомные единицы):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + V_{xc} \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = E(k)\varphi_k(\mathbf{r}), \quad (5.10)$$

здесь V_N – потенциал ядер, V_{xc} – обменно-корреляционный потенциал, для которого используются различные приближения – функционалы ЭП. Базисные функции различны: это могут быть как комбинации атомных орбиталей, так и наборы плоских волн. Недостаток: недооценка ширины запрещенной зоны.

Кластерные методы

Часто (например, при расчетах нестехиометрических кристаллов) целесообразно рассчитать лишь некоторый атомный или молекулярный фрагмент кристалла – кластер. Основной метод, используемый для этой цели – метод Хартри-Фока. Одна из распространенных его кластерных модификаций – так называемый Х α -метод. Корреляция электронов здесь по-прежнему игнорируется, а обменный потенциал представляется в виде:

$$V_x(r) = -3\alpha \left((3/8\pi) \rho(r) \right)^{1/3}. \quad (5.11)$$

Несмотря на кажущуюся упрощенность, Х α -метод дает хорошее количественное описание не только локализованных состояний, но и зонной структуры твердых тел. Для этого используют метод “погруженного” кластера: одноэлектронные функции раскладывают по базису из локализованных орбиталей и функций Блоха. Метод успешно применяется для изучения магнитных свойств веществ, химической связи и др.

Квантовая химия атома

Лекции-6.5 часов, семинар – 2 ч.

1.1 Принципы квантовой механики

1.2 Вариационный принцип. Решение уравнения Шредингера

1.3 Приближение независимых частиц

1.4 Метод самосогласованного поля

1.5 Приближение центрального поля

1.6 Атомные орбитали и их характеристики

1.7 Антисимметричность электронной волновой функции

1.8 Детерминант Слейтера

1.9 Метод Хартри-Фока

1.10 Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока

1.11 Квантовохимическая трактовка решений уравнений Хартри-Фока

1.12 Электронные конфигурации атомов с точки зрения квантовой химии

к разделу "Лекции"

на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии

2. Квантовая химия молекул

2.1 Введение

2.2 Приближение Борна-Оппенгеймера

2.3 Метод Хартри-Фока для молекул

2.4. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана.

2.5 Ограничения метода ХФ

2.6 Электронная корреляция

2.7 Метод конфигурационного взаимодействия

2.8 Метод многоконфигурационного взаимодействия. Теорема Бриллюэна

2.9 Теория возмущений

2.10 Метод валентных связей

2.11 Точность учета электронной корреляции

2.12. Расчет энергии диссоциации химических связей

2.13. Иерархия методов квантовой химии

2.14 Неэмпирическая квантовая химия

2.15 Базисные функции для неэмпирических расчетов

2.16. Полуэмпирическая квантовая химия

2.17. Метод Полного Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (ППДП или CNDO).

2.18. Метод Частичного (или Промежуточного) Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (INDO).

2.19 Метод Модифицированного Частичного (или Промежуточного) Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (MINDO).

2.20. Метод Модифицированного Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (MNDO).

2.21 Разделение σ - и π -электронов. π -электронное приближение

2.22. Метод Парризера-Попла-Парра

2.23. Метод МО Хюккеля

2.24 Расширенный метод Хюккеля

2.25 Точность квантовохимических расчетов химических свойств молекул

к разделу "Лекции"

на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Введение

3.1. Орбитальная картина химической связи

- 3.1.1. Конструктивная и деструктивная интерференция орбиталей
- 3.1.2. Молекулярные орбитали и их симметричная классификация
- 3.1.3. Электронные конфигурации двухатомных молекул
- 3.1.4. Анализ заселенностей орбиталей по Малликену Понятие о зарядах и порядках связей

3.2. Пространственное распределение электронной плотности

- 3.2.1. Деформационная электронная плотность
- 3.2.2. Топологическая теория

3.3. Электростатический и энергетический аспекты описания химической связи

3.4. Многоатомные молекулы

- 3.4.1. Локализация и гибридизация орбиталей
- 3.4.2. Модель отталкивания электронных пар Гиллеспи и строение молекул

3.5. Химическая связь в координационных соединениях

- 3.5.1. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов
- 3.5.2. Спектрохимический ряд
- 3.5.3. Комплексы сильного и слабого полей. Магнитные свойства комплексов
- 3.5.4. Энергия стабилизации кристаллическим полем
- 3.5.5. Теория поля лигандов
- 3.5.6. Правило 18 электронов

3.6. Эффект Яна-Теллера

Иллюстративный материал к разделу "Химическая связь и межмолекулярное
взаимодействие"

к разделу "Лекции"

на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИЙ.

Химические реакции в газовой фазе

Элементарный акт химической реакции

Расчет поверхности потенциальной энергии химической реакции

Расчет особых точек ППЭ

[Путь химической реакции](#)

[Теория переходного состояния химической реакции](#)

[Квантовохимическое описание химических реакций в жидкой и твердой фазе](#)

[Роль орбитальной симметрии](#)

[Индексы реакционной способности](#)

[Молекулярный электростатический потенциал](#)

[Метод граничных орбиталей. Теория жестких и мягких кислот и оснований.](#)

[Абсолютная жесткость и абсолютная мягкость молекулярных систем](#)

[Функции Фукуи](#)

[Энергия диссоциации химической связи в молекулярной системе](#)

[Орбитальные модели взаимодействия молекул с поверхностью. Хемосорбция](#)

[Квантовая химия каталитических реакций](#)

[Литература](#)

[к разделу "Лекции"](#)

[на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии](#)

Лекции по курсу "Квантовая химия"

- [Введение](#)
- [Квантовая химия атома](#)
- [Квантовая химия молекул](#)
- [Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие](#)
- [Квантовохимическое описание реакций](#)
- [Квантовая химия конденсированных сред](#)

[на основную страницу предметной комиссии по квантовой химии](#)