



# КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Авторы: Н. Ф. Степанов

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, раздел теоретич. химии, в котором строение и свойства химич. соединений, их взаимодействия и превращения в химич. реакциях рассматриваются на основе представлений и методов *квантовой механики*, а также методов, разработанных на основе этих представлений. К. х. широко использует также экспериментально установленные закономерности в свойствах и поведении химич. соединений, в т. ч. закономерности классич. теории химич. строения. К. х. позволяет установить электронную структуру молекулярных систем (прежде всего, распределение электронной плотности и его изменение во времени), равновесные свойства, такие как геометрич. строение, энергия диссоциации, потенциалы ионизации и сродство к электрону и мн. другие. На основе энергетич. свойств совм. с методами статистич. термодинамики К. х. даёт возможность рассчитать термодинамич. свойства веществ в газовой фазе, учесть изменение свойств атомов и молекул при воздействии внешних полей и оценить наиболее вероятные результаты химич. превращений.

## Историческая справка

Начало К. х. положили работы ряда исследователей, выполненные в период становления квантовой механики. В. *Гейзенберг* (1926) провёл квантовомеханич. расчёт основного состояния атома гелия. В. *Гайтлер* и Ф. *Лондон* (1927) дали квантовомеханич. интерпретацию ковалентной связи на примере молекулы водорода; этот подход был развит Дж. *Слэтером* (1931) и Л. *Полингом* (1931) в виде метода валентных схем (*валентных связей метода*). В этот же период Ф. *Хунд* (1927–28), Р. *Малликен* (1927–28), Дж. *Леннард-Джонс* (1929) и Э. *Хюккель* (1930) заложили основы *молекулярных орбиталей метода*. Одновременно появились основополагающие работы Д. Хартри (1927), Дж. Слэтера (1930) и В. А. *Фока* (1930) по использованию концепции молекулярных орбиталей для квантовохимич. расчётов молекул – т. н. метод самосогласованного поля (метод Хартри – Фока), а также работы Дж. Слэтера (1929–1930) по учёту конфигурационного взаимодействия. Последующее развитие К. х. было связано с именами мн. выдающихся учёных, в т. ч. лауреатов Нобелевской пр. Л. Полинга, Р. *Хофмана*, К. *Фукуи*, Дж. *Попла*, У. *Кона*.

## Современное состояние

Для получения количественных данных о свойствах и превращениях химич. соединений используется широкий спектр методов К. х., получивших мощный импульс для своего развития благодаря развитию вычислит. техники и одновременно самих способствовавших её быстрому совершенствованию.

Основное уравнение, определяющее квантовое состояние атомов, молекул и более сложных систем, – временное *Шрёдингера уравнение*, решением которого при заданных начальных условиях является функция состояния системы, или волновая функция; знание волновой функции даёт возможность рассчитать все характеристики таких систем в любой момент времени. Большинство задач К. х. и по сей день связано, однако, с рассмотрением стационарных состояний, т. е. состояний, энергия которых и др. физич. и физико-химич. свойства

не зависят от времени. В этом случае основным уравнением становится стационарное уравнение Шрёдингера, а комбинации его решений, как правило, используются и для нахождения волновых функций состояний, явно зависящих от времени. И стационарные, и временные уравнения Шрёдингера в общем случае зависят не только от пространственных переменных, но и от спинов составляющих систему частиц.

Поскольку подавляющее большинство задач К. х. аналитически точно не решаются, используют разл. приближённые подходы, базирующиеся на вариационном методе и разл. вариантах теории возмущений. Если при этом в качестве исходной информации о молекулярной системе используют только данные о числе электронов и ядер в системе, их зарядах и массах, то имеют дело с неэмпирическими методами, если же используется и дополнит. информация, базирующаяся на сравнении результатов расчётов с эксперим. данными, то методы приобретают характер полуэмпирических.

Для молекул и молекулярных ионов исходным, как правило, является адиабатическое приближение: предполагая, что центр масс молекулы покоится, сначала рассматривают квантовые состояния подсистемы электронов, находящихся в потенциальном поле фиксированных в пространстве ядер, а затем решают задачу о поведении ядер в поле электронов, усреднённом по всем пространственным их расположениям. Исходной предпосылкой для введения такого приближения послужило существенное различие масс ядер и электронов, когда в рамках представлений классич. теории скорости движения ядер и электронов отличаются друг от друга в десятки и сотни раз. Уравнение Шрёдингера для подсистемы электронов (электронное уравнение) и его решения (электронные волновые функции и значения электронной энергии) параметрически зависят от координат ядер, тогда как в уравнении Шрёдингера для ядер в качестве потенциала фигурирует электронная энергия.

В наиболее распространённом подходе следующим шагом является введение одноэлектронного приближения, согласно которому квантовое состояние каждого электрона в электронной подсистеме определяется отд. волновой функцией (спин-орбиталью), зависящей от пространственных переменных и спина электрона, а также параметрически – от переменных ядер. Поскольку согласно принципу Паули волновая функция для подсистемы электронов должна быть антисимметричной по отношению к перестановкам индексов электронов, электронная волновая функция в этом приближении может быть записана в виде определителя, составленного из спин-орбиталей, – т. н. нормированного определителя (или детерминанта Слэтера). Спин-орбитали находят на основе вариационного принципа, который приводит к решению системы взаимосвязанных одноэлектронных уравнений, причём состояние каждого электрона определяется усреднённым полем всех остальных электронов. Эти уравнения носят назв. уравнений Хартри – Фока (или уравнений самосогласованного поля). Дальнейшие упрощения сводятся подчас к замене отдельных входящих в расчёт величин численными значениями, заимствуемыми из сравнения результатов расчётов с эксперим. данными, т. е. переходят к полуэмпирич. методам.

В то же время решения уравнений Хартри – Фока используются и для построения более точных приближений, потребность в которых связана с тем, что квантовое состояние всей системы электронов определяется каждой конкретной конфигурацией их пространственного расположения, а не состояниями электронов в усреднённом поле остальных. Кулоновское отталкивание электронов друг от друга на малых расстояниях между ними не учитывается усреднённым полем. Другими словами, в рамках одноэлектронного приближения не учитывается электронная корреляция взаимного расположения электронов в пространстве. Для учёта электронной корреляции разработан ряд методов, из которых наиболее простой – метод конфигурационного взаимодействия:

в исходном определителе Слэтера последовательно проводят замену одной, двух и т. д. орбиталей на орбитали, не вошедшие в исходный определитель, но полученные при решении уравнений Хартри – Фока, и получают функции, отвечающие определённым заполнениям орбиталей или электронным конфигурациям. Далее при необходимости эти функции преобразуют в функции, собственные для операторов спина и имеющие ту или иную симметрию (т. н. конфигурационные функции состояния), после чего составляют их линейную комбинацию и на основе вариационного принципа находят наилучшие коэффициенты перед этими функциями. Более сложный вариант метода конфигурационного взаимодействия, в котором как коэффициенты линейной комбинации, так и сами орбитали находят на основе вариационного принципа, носит назв. многоконфигурационного метода самосогласованного поля.

Набор конфигурационных функций состояния может быть использован и в рамках разл. вариантов теории возмущений. В частности, наиболее широко применимы теория возмущений Мёллера – Плессета, в которой в качестве оператора Гамильтона «невозмущённой» задачи фигурирует сумма одноэлектронных операторов уравнений Хартри – Фока, и теория связанных кластеров, в которой используется некоторая техника объединения определителей Слэтера в группы – кластеры.

Широкое распространение получили различные варианты метода функционала плотности, начальные варианты которого были основаны на теореме Хоэнберга – Кона, согласно которой для основного состояния электронная энергия является функционалом только электронной плотности. Однако точный вид этого функционала неизвестен, поэтому были предложены многочисл. приближённые выражения, которые заменяют функционалы, зависящие от функций двух электронов, в выражении для энергии многоэлектронной системы на функционалы электронной плотности и её производных по пространственным переменным, что позволило учесть и корреляционную составляющую полной электронной энергии. Получающиеся при этом уравнения достаточно просты по своей структуре, что дало возможность, с одной стороны, иметь достаточно точные результаты, а с другой – распространить возможности расчётов на многоатомные молекулы, включающие сотни и тысячи атомов.

Во всех рассмотренных выше приближениях одноэлектронные функции записываются в виде разложений по некоторым конечным наборам заранее заданных функций (базисных функций). Определению при этом подлежат коэффициенты перед базисными функциями в таких разложениях.

Электронная энергия как функция пространственных переменных ядер фигурирует в качестве потенциала в ядерном уравнении Шрёдингера, т. е. уравнении, определяющем возможные квантовые состояния ядер молекулярной системы. Геометрически эта функция может быть представлена многомерной поверхностью, называемой поверхностью потенциальной энергии (или потенциальной поверхностью). Как правило, такую поверхность или её отд. сечения по тем или иным переменным приближённо представляют в аналитич. виде. После отделения составляющей волновой функции, отвечающей вращению системы ядер как целого, решают ядерное волновое уравнение, зависящее от относительных переменных ядер или от смещений ядер относительно друг друга. По этой причине получаемые решения обычно называют колебательными волновыми функциями и колебательными уровнями энергии.

## **Возможности и перспективы развития**

Анализ электронного строения молекул (распределения электронной плотности, особенностей электронных волновых функций и др.) позволил объяснить различие типов химич. связей, особенности этих связей и возможности существования таких, напр., соединений, как ферроцен и фуллерен (предсказанный до его синтеза на основе квантовохимич. подхода), существование соединений с гипервалентными атомами, в которых, напр., атом углерода соединён с пятью или шестью атомами бора, и т. п. Введённые на начальных этапах развития К. х. понятия – гибридизация атомных орбиталей, трёх- и многоцентровые связи, порядки связей, индексы реакционной способности и мн. другие – стали общепринятыми понятиями химии. В 1960-е гг. был сформулирован и разработан принцип сохранения орбитальной симметрии в химич. реакциях (см. [Вудворда – Хофмана правила](#)).

Развитие вычислительной К. х. позволило рассчитывать с высокой точностью такие важные характеристики молекул, как равновесные межъядерные расстояния и валентные углы не только в основном, но и в возбуждённых состояниях, энергетич. барьеры внутр. вращения и барьеры перехода между разл. конформациями, энергии активации элементарных стадий химич. реакций, вероятности квантовых переходов при разл. воздействиях на систему и мн. другие. К. х. позволяет выяснять, в каких случаях неприменимо адиабатическое приближение (см., напр., [Яна – Теллера эффект](#)), как связаны электрич. и магнитные свойства веществ со строением их молекул (что способствовало активному внедрению магнитно-резонансных методов в химич. исследования), как можно направленно менять каталитич. свойства веществ и т. д. В связи с развитием нанохимии и нанотехнологий особую роль приобрели данные, получаемые при квантовохимич. расчётах нанокластеров, нанотрубок и квантовых точек.

Квантовохимич. расчёты потенциальных поверхностей создали основу для решения проблем, связанных с анализом динамики ядер при взаимодействии с внешними полями и при химич. превращениях. Совместно с данными фемтосекундной спектроскопии стало возможным рассматривать на количественном уровне изменения во времени (релаксацию) квантовых состояний молекулярных систем после их возбуждения, при упругих и неупругих столкновениях с др. атомами или молекулами. Продолжает сохранять актуальность рассмотрение взаимодействия молекул с лазерным излучением и их направленные превращения под влиянием такого излучения.

К. х. играет определяющую теоретич. роль при изучении взаимодействия молекул со средой, в т. ч. при адсорбции и каталитич. превращениях, при анализе влияния дефектов структуры на свойства веществ, при изучении электрич. и магнитных свойств соединений с молекулярной структурой, при анализе отклика нежёстких молекул на внешние воздействия и во многих др. случаях. Важными для К. х. остаются проблемы установления специфики отд. состояний молекул и особенностей превращения молекул в разл. процессах, получение и накопление достоверных численных данных высокой точности по свойствам молекул, квантовохимич. анализ молекулярных систем в пограничных областях перехода от молекул к конденсированному веществу, разработка новых представлений и методов квантовохимич. изучения химич. соединений и их превращений.

## Литература

Лит.: Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М., 2001; Майер И. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул. М., 2006; Piela L. Ideas of quantum chemistry. Amst.; Boston, 2007.