**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**

**«Федеральный исследовательский центр**

**«Казанский научный центр Российской академии наук»**

РЕФЕРАТ

для сдачи кандидатского экзамена по дисциплине

«История и философия науки»

*04.06.01 Химические науки*

на тему «История развития квантовой химии»

*02.00.04 Физическая химия*

Выполнил Кондрашова С. А.,

подпись

Проверил Латыпов Ш. К.,

д.х.н. подпись

Принял Курашов В. И.,

к. филос. н. подпись

Оглавление

[1. Введение 3](#_Toc9805896)

[2. История квантовой химии 3](#_Toc9805897)

[2.1. Появление квантовой химии (докомпьютерный период) 3](#_Toc9805898)

[2.2. Развитие квантовой химии (компьютерная эра). 9](#_Toc9805899)

[2.2.1. Полуэмпирические методы 9](#_Toc9805900)

[2.2.2. Ab initio методы 11](#_Toc9805901)

[2.2.3. Методы теории функционала плотности 14](#_Toc9805902)

[3. Заключение 16](#_Toc9805903)

[4. Библиография 16](#_Toc9805904)

# 1. Введение

Использование квантовой механики для решения химических проблем породило новый раздел химии, который стали называть квантовой химией. Анализ результатов точных квантово-механических расчетов свойств молекул привел к пересмотру основных концепций, принятых в химии. К примеру, в ряде случаев трудно дать однозначное определение типа химической связи в молекуле, используя такие понятия, как ковалентная, ионная или донорно-акцепторная связь.

Квантовая химия – это раздел теоретической химии, в котором строение и свойства химических соединений, их взаимодействия и превращения рассматриваются на основе представлений квантовой механики и экспериментально установленных закономерностей, в том числе описываемых классической теорией химического строения. Одно из наиболее важных ее направлений – изучение элементарных актов химических превращений, подчас выделяемое в последние годы отдельно как химическая динамика. Квантовая химия использует математический аппарат и методы квантовой механики для описания и расчета свойств химических соединений, начиная с атомов и простейших молекул и кончая такими высокомолекулярными соединениями, как белки, и конденсированными фазами, где подчас невозможно уже рассматривать лишь отдельные низкомолекулярные фрагменты.

# 2. История квантовой химии

## 2.1. Появление квантовой химии (докомпьютерный период)

Квантовая химия зародилась примерно в середине 20-х годов XX столетия. Ее становление шло параллельно с развитием квантовой механики, служащей фундаментом для перспективной молодой науки. Весьма любопытным является тот факт, что основные приемы и методы квантовой химии, реализуемые в алгоритмах таких современных программ, как GAMESS или Gaussian, были разработаны за очень короткий промежуток времени — около 10 лет. Столь резкий взлет объясняется уникальным стечением следующих обстоятельств. Во-первых, нуждался в интерпретации накопленный к тому моменту огромный экспериментальный материал: почему молекула водорода состоит из двух атомов, почему молекула воды треугольной формы, а все три атома диоксида углерода лежат на одной прямой, почему одни вещества проводники, а другие изоляторы (в частности, одна из аллотропных модификаций углерода — графит). Тогда не существовало единой теории, способной объяснить столь широкий круг химических явлений. Во-вторых, в сотрудничестве с физикой химия стала превращаться в точную науку, перенимая ее математический аппарат.

Кратко перечислим основные достижения в данной области.

Начало исследованиям положила работа Вернера Гейзенберга 1926 года. Ученый провел квантовомеханический расчет атома гелия, показав возможность его существования в двух различных состояниях и объяснив, что отличие двух систем термов для пара- и ортогелия связано с тем, что паратермы соответствуют симметричным: а ортотермы- антисимметричным решениям волнового уравнения. Таким образом, им было введено понятие «квантовомеханического резонанса».

В 1927 году Вальтер Гейтлер и Фриц Лондон приступили к разработке квантовомеханической теории химической связи. Уже первые приближенные расчеты молекулы водорода показали:

1. ковалентную (парноэлектронную двухцентровую) связь образуют два электрона с антипараллельными спинами, то есть пребывание двух электронов с антипараллельными спинами в поле двух ядер энергетически выгоднее, чем нахождение электрона в поле своего ядра;

2. при возникновении ковалентной связи происходит увеличение электронной плотности между взаимодействующими атомами (приблизительно на 15-20 %), что приводит к уменьшению энергии системы и ее стабилизации;

3. ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов (критерий наибольшего перекрывания).

В 1928 году Лайнус Карл Полинг предложил теорию резонанса, а также выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Теория резонанса была основана на принципах квантовой механики, а также на работе Джилберта Ньютона Льюиса 1916 года, который теоретически доказал, что формирование химических связей сопровождается образованием общей пары электронов между атомами в молекуле. Теория резонанса очень точно описывала молекулы, обладающие простыми химическими связями (связями, образованными одной парой электронов), но совершенно не подходила для моделирования поведения молекул с более сложной структурой. Данная теория рассматривает обобществление электронов атомами как локализированную связь, при которой каждый атом сохраняет свою основную электронную конфигурацию. Поэтому взаимное отталкивание электронов в молекулах с кратными связями невозможно описать с ее точки зрения, поскольку в данном случае обобществленные электроны занимают значительно больший объем.

Работы В. Гейзенберга (расчет атома гелия), а также В. Гейтлера и Ф. Лондона (расчет молекулы водорода) послужили основой квантовой теории многоэлектронных систем. В период с 1928 по 1931 год, опираясь на их труды, а также данные Румера, Л. К. Полинг совместно с Джоном Кларком Слейтером разработал качественную химическую теорию — метод электронных пар (более известный как метод валентных связей). Основная идея этого метода заключается в предположении, что при образовании молекулы атомы в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию (электроны внутренних оболочек), а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов внешних оболочек в результате спаривания спинов. Также им было введено новое количественное понятие электроотрицательности в 1932 году. Его работы были отмечены рядом наград, в том числе первым присуждением медали Джилберта Ньютона Льюиса в 1951 году и Нобелевской премией в 1954 году.

Примерно в это же время Дуглас Рэйнер Хартри, развивая теорию многоэлектронных структур, предложил метод самосогласованного поля (1927 год) и применил его для расчета атомов и атомных спектров. В названном методе состояние отдельной частицы сложной системы (кристалла, раствора, молекулы и т. п.) определяется усредненным полем, создаваемым всеми остальными частицами и зависящим от состояния каждой частицы. Тем самым состояние системы согласуется с состояниями ее частей (атомов, ионов, электронов), с чем и связано название метода. В 1930 году Владимир Александрович Фок развил метод Хартри, использовав для многоэлектронной волновой функции представление в виде слейтеровского детерминанта (в соответствии с принципом Паули учитывалась перестановочная симметрия волновых функций электронов). Выход за рамки метода самосогласованного поля обычно связывают с использованием так называемого метода конфигурационного взаимодействия.

Метод конфигурационного взаимодействия был разработан Дж. К. Слейтером в конце 20-х годов как логическое продолжение метода самосогласованного поля, который имеет существенный недостаток — им не учитывается коррелированное движение электронов. Игнорирование этого эффекта приводит к ситуации, когда вероятность нахождения двух электронов в одной области пространства не равна нулю, что невозможно в действительности. Среднее расстояние между электронами, таким образом, занижается, а это, в свою очередь, приводит к увеличению энергии межэлектронного отталкивания.

Учет электронной корреляции в методе конфигурационного взаимодействия достигается представлением полной волновой функции в виде линейной комбинации (суперпозиции) конечного числа слейтеровских детерминантов, отвечающих различным электронным конфигурациям. Здесь под определителями Слейтера следует понимать различные способы размещения электронов по всем орбиталям. То есть, в сущности, каждый отдельно взятый детерминант передает особенности волновой функции молекулы лишь в той мере, в какой кулоновское взаимодействие всех электронов можно приближенно рассматривать как взаимодействие электрона с усредненным полем (взаимная согласованность движения электронов не описывается одним конфигурационным состоянием). В заключение следует отметить, что метод позволяет описать систему в основном и возбужденном электронных состояниях.

В этот же период был разработан один из основополагающих методов квантовой химии — метод молекулярных орбиталей. Его творцы: Фридрих Хунд, Роберт Сэндерсон Малликен, Джон Эдвард Леннард-Джонс и Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель.

В опубликованных на тот момент Эрвином Шрёдингером, Максом Борном и Вернером Гейзенбергом подробных математических выкладках по квантовой химии содержались формулы, которые можно было использовать для описания поведения электронов в атомах. Тем не менее, электронная структура молекул поддавалась анализу с очень большим трудом, и в 1927 году Р. С. Малликен, работая с Ф. Хундом в Гёттингенском университете в Германии, предположил, что атомы соединяются в молекулы в процессе, называемом образованием химических связей, таким образом, что их внешние электроны ассоциируются с молекулой в целом. Следовательно, внешние электроны молекулы, которые определяют многие из ее важных свойств, находятся на молекулярных орбиталях, а не на орбиталях отдельных атомов. Р. С. Малликен доказал, что молекулярные орбитали могут быть описаны с помощью точных математических формул, благодаря чему можно до значительных деталей предсказать физические и химические свойства вещества. В 1966 году Р. С. Малликену была присуждена Нобелевская премия по химии «за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей». «Метод молекулярных орбиталей означает совершенно новое понимание природы химических связей, — сказала Инга Фишер-Джалмар в своем вступительном слове от имени Шведской королевской академии наук. — Существовавшие ранее идеи исходили из представления, что образование химических связей зависит от полного взаимодействия между атомами. Метод молекулярных орбиталей, напротив, опираясь, на положения квантовой механики, отталкивается от взаимодействия между всеми атомными ядрами и всеми электронами молекулы. Этот метод внес чрезвычайно важный вклад в понимание нами качественного аспекта образования химических связей и электронной структуры молекул».

Помимо Нобелевской премии, Р. С. Малликен был награжден Американским химическим обществом медалью Джилберта Ньютона Льюиса (1960), медалью Теодора Уильяма Ричардса (1960), наградой Петера Дебая по физической химии (1963) и медалью Уилларда Гиббса (1965). Он был членом американской Национальной академии наук, Американской ассоциации содействия развитию науки и Американской академии наук и искусств, а также иностранным членом Лондонского королевского общества. Малликену были присуждены почетные степени Колумбийского, Маркеттского, Кембриджского и Стокгольмского университетов.

Также нельзя не упомянуть о заслугах его коллеги Ф. Хунде, который сформулировал эмпирические правила, регулирующие порядок заполнения атомных орбиталей электронами. Ввёл в 1931 году представления о π- и σ-электронах и о π- и σ-связях в молекулах. Исследовал закономерности взаимодействия угловых моментов в двухатомных структурах.

Дальнейшее развитие метода молекулярных орбиталей прослеживается в работах Дж. Э. Леннарда-Джонса, который положил начало широкому применению названного метода как линейной комбинации атомных орбиталей к расчетам органических соединений с сопряженными связями (1937 год) и к системам с σ-связями (1949 год), а также развивал квантово-химические методы применительно к неорганическим соединениям.

Наряду с Дж. Э. Леннардом-Джонсом Э. Хюккель занимался адаптацией метода молекулярных орбиталей к непредельным в частности ароматическим соединениям: построил квантовую теорию двойных связей (1930 год), а, начиная с 1930 года, опубликовал серию работ, в которых предложил объяснение устойчивости ароматических соединений в рамках этого метода (правило Хюккеля). Согласно этому правилу, плоские моноциклические сопряжённые системы с числом π-электронов 4n+2 будут ароматическими, тогда как такие же системы с числом электронов 4n будут неароматическими. Правило Хюккеля применимо как к заряженным, так и к нейтральным системам. Правило Хюккеля позволяет предсказать, будет моноциклическая система ароматической или нет.

Еще одной жемчужиной квантовой химии стала теория кристаллического поля, предложенная немецким ученым Хансом Альбрехтом Бете в 1929 году (его работы были посвящены спектроскопии ионов) и разрабатывавшаяся в последующие годы американским ученым Джоном Хасбруком Ван Флеком. Своё применение в химии она получила в 1950-е годы как теория поля лигандов благодаря исследованиям английского учёного Л. Оргела и датских учёных К. Йоргенсена и К. Бальхаузена. Согласно теории кристаллического поля, связь между ядром комплекса и лигандами ионная или ион-дипольная. При этом комплексообразователь рассматривается с детальным учетом его электронной структуры, а лиганды — как бесструктурные заряженные точки, создающие электростатическое поле. Теория поля лигандов, как было сказано, являет собой продолжение теории кристаллического поля. В ней электростатическое взаимодействие дополнено идеей перекрывания орбиталей. Следует отметить, что обе теории не применимы для систем, в которых перекрывание существенно.

Но никто из перечисленных выше ученых не использовал название «квантовая химия» — впервые оно появилось в качестве заглавия монографии великого немецкого (позднее советского) ученого Ганса Густавовича Гельмана.

Одна из наиболее существенных трудностей при рассмотрении химических объектов с точки зрения квантовой механики заключается в том, что решения уравнения Шредингера являют собой весьма замысловатую форму (точнее, форму интегральную). С учетом того, что самыми прогрессивными на тот момент вычислительными средствами были арифмометры (именно поэтому настоящий раздел носит такое название), не трудно представить какой сложной задачей было получение адекватного решения: в ходе приближенных вычислений неизбежно накапливались погрешности, соизмеримые с искомой величиной, и работа теряла всякий смысл. Ганс Гельман заметил, что некоторые измеряемые тепловые характеристики реакции имеют интегральную форму. Подобные интегралы встречаются в выражениях, характеризующих спектральные характеристики атомов и молекул. То есть для интересующих нас интегралов можно составить уравнения, в которые входят параметры, взятые из эксперимента. Таким образом, без преувеличения можно сказать, что Ганс Гельман первым разработал полуэмпирический метод решения квантово-химических задач.

Еще одной из многочисленных заслуг ученого является оценка влияния так называемого «остова» (внутренних электронов атома) на энергию системы посредством особой потенциальной функции. Гельман показал, что химические свойства атома определяются соотношением чисел внешних и внутренних электронов в нем. До него «остов» вовсе не принимали во внимание.

Также Гельман ввел понятие «валентного состояния», в которое переходят атомы при сближении, чем поставил теорию химических реакций на количественную основу.

Гельманом была раскрыта роль принципа Паули во взаимодействии атомов: именно этим запретом обусловлена сила отталкивания, возникающая при перекрывании оболочек взаимодействующих атомов.

Главным вкладом исследователя в квантовую химию (помимо монографии) нужно признать теорему, носящую его (и Фейнмана) имя.

Квантовая механика позволяет вычислить полную энергию молекул как функцию длин связей, а также валентных и диэдральных углов. Вторая производная энергии по внутренней координате дает кривизну (выпуклость или вогнутость поверхности потенциальной энергии) и силовые постоянные. Теорема Гельмана-Фейнмана позволяет вычислить эти параметры. Теорема представляет еще и философский интерес, поскольку через нее вводится понятие силы в квантовую механику, и, тем самым, восстанавливается связь между классическими и квантовыми величинами.

## 2.2. Развитие квантовой химии (компьютерная эра).

Деление истории квантовой химии на два периода выбрано не случайно. Так вышло, что вторая мировая война, унесшая миллионы человеческих жизней и обратившая в руины города Европы, обернулась мощным стимулом для развития естественных наук и техники. Это в первую очередь касается ЭВМ. Несмотря на то, что компьютеры конца 40-х начала 50-х годов были очень громоздкими и медленными (по «электронной мощи» современный сотовый телефон превосходит все вычислительные средства, вместе взятые на начало 50-х годов), у них была одна замечательная особенность (как впрочем, и у современных компьютеров): они могли производить однотипные операции с массивами числовых данных в объемах, немыслих для человека. Это качество как нельзя лучше подходило для реализации численных (приближенных) расчетов.

Уже на тот момент в квантовой химии стали выделяться две тенденции:

1. полуэмпирические методы;

2. ab initio методы.

### 2.2.1. Полуэмпирические методы

Полуэмпирические методы, являясь противоположностью методов ab initio, включают в себя параметры, полученные экспериментальным путем (например, из спектроскопии или при определении потенциала ионизации из различных электронных состояний). Это до некоторой степени роднит их с методами молекулярной механики (следует отметить, что последние не являются квантово-химическими методами).

При знакомстве с этой группой методов как само собой разумеющееся, возникают такие вопросы: что заменяют эмпирические параметры? насколько быстрее полуэмпирические методы по сравнению с ab initio. Чтобы ответить на них, обратимся к структуре расчета. Примерно 70% всего времени тратиться на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия. С увеличением размеров системы число таких интегралов растет экспоненциально. Соответственно растет время и стоимость расчетов. В рассматриваемой группе методов это преодолевается путем замены некоторых интегралов постоянными величинами (или даже их обнулением).

Из вышесказанного можно сделать вывод: качество полуэмпирических методов можно оценить по двум критериям. Во-первых, по тому, какое количество интегралов параметризуется. Во-вторых, по уровню достоверности экспериментальных данных, которые используются в параметризации.

Наконец, следует отметить, что существуют так называемые всевалентные методы, способные описывать широкий круг соединений, в противовес например, методу Хюккеля, применимому исключительно для описания молекул с сопряженной pi-системой электронов.

Развитие полуэмпирических методов происходило в течение 40 лет (примерно с 1950 по 1990 год). Одной из первых появилась работа Парра (1952 год). Она была посвящена методу нулевого дифференциального перекрывания — NDO (Neglect of Differential Overlap). Метод основан на том, что многие интегралы кулоновского отталкивания почти равны нулю. Интегралы перекрывания атомных орбиталей и вовсе обнуляются. Остовные интегралы (они характеризуют энергию электрона в поле голых ядер) рассматривают как варьируемые параметры. Как итог, приближение NDO превращает громоздкие четырехцентровые интегралы (они характеризуют атомные орбитали, принадлежащие нескольким атомам) в двухцентровые, что значительно снижает ресурсоемкость процесса.

Упомянутый выше метод был реализован по-разному. Так в 1965 году Джоном Поплом было предложено полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием — CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap). Опуская подробности реализации данного подхода, отметим, что он неплохо проявляет себя в расчете электронного распределения и электронных спектров химических соединений. Необходимо отметить, что данное приближение морально устарело и в настоящее время не используется. Последний метод был усовершенствован сокращением числа параметризуемых интегралов. Данный подход получил название частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием — INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap). Преимуществом приближения является возможность описания систем с открытыми оболочками. Недостаток — принципиальная невозможность восстановления профиля поверхности потенциальной энергии, и, как следствие, неосуществимость описания механизма реакции. Несколько позже этот недостаток преодолел Майкл Джеймс Стюарт Дьюар.

В конце 70-х годов появляются работы по методам, основанным на пренебрежении двухатомным дифференциальным перекрыванием — NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Этот подход реализован М. Дж. С. Дьюаром в 1977 году в методе MNDO и в 1985 году в методе AM1. Позднее (в 1989 году) Дж. Стюарт незначительно улучшил метод AM1, повысив качество параметризации (использовался набор соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами). Его приближение получило название PM3.

В заключение следует отметить, что полуэмпирические методы позволили в свое время продвинуться в исследовании механизмов химических реакций. С появлением достаточно мощных компьютеров они стали мощным инструментом в исследовании таких систем, как фрагменты ДНК и белка.

### 2.2.2. Ab initio методы

В переводе с латинского ab initio означает «из первых принципов». Действительно, к данной группе относятся методы, в соответствии с которыми вычисление проводится исключительно на теоретической базе, то есть без введения в расчетную схему каких-либо параметров, полученных экспериментальным путем. При расчете все величины имеют конкретный физический смысл. Такими методами являются: метод Хартри-Фока-Рутаана, разнообразные вариации конфигурационного взаимодействия, методы теории возмущения, а также метод объединенных кластеров. К преимуществу данного подхода следует отнести приемлемую точность расчета, относительную универсальность. Недостатком же является ресурсоемкость процедуры, поэтому группа ab initio методов стала применяться химиками позднее методов полуэмпирических (точнее, они находили применение, но лишь к простейшим системам, не намного превосходившим по сложности молекулу водорода).

По причинам, упомянутым ранее, данная группа расчетных схем долгое время была в забвении. Одним из первых реализован метод Хартри-Фока-Рутаана («Новые разработки в теории молекулярных орбиталей», 1951 год). Затем двумя годами позже он был доработан Джоном Поплом и Р. К. Несбетом (их работа посвящена радикалам). Хотя этим методом не учитывается коррелированное движение электронов, он явился отправной точкой для так называемых пост-хартри-фоковских методов (методов учета электронной корреляции).

Одной из первых пост-хартри-фоковских схем была теория возмущения Меллера-Плессе . Сама теория возмущения применялась и раньше физиками и математиками, однако к задачам квантовой химии она была адаптирована в 1934 году (в форме концепции), реализована позднее метода Хартри-Фока-Рутаана. Суть подхода заключается в том, что система делится на две части. Первая, упрощенная, точно решаема, тогда как вторая рассматривается в виде возмущения первой. Существенным достоинством данной теории является то, что поправки к полной энергии системы, вычисленные в приближении хартри-фока, находятся неитерационным способом, то есть отсутствует необходимость многократного повторения большого объема расчетов для достижения самосогласованного решения. Дальнейшее развитие теории продолжалось на протяжении второй половины XX-го века и шло в направлении более полного учета корреляционной энергии. Так основные работы по теории возмущения второго порядка (MPPT2), учитывающей 60 — 90 % корреляционной энергии, относятся к 70-м годам.

Другой способ учета электронной корреляции являет собой теория объединенных кластеров. Если методы теории возмущения заключаются в добавлении к основному хартри-фоковскому решению однократных, двукратных и трехкратных возбуждений, то метод теории объединенных кластеров основан на включении всех поправок данного типа вплоть до бесконечных порядков теории. Теория совершенствовалась с 70-го по 90-й годы. Некоторые разновидности методов теории объединенных кластеров в состоянии учесть до 99 % энергии электронной корреляции при разумных вычислительных затратах. Наиболее известный из разработчиков данного подхода — Джон Попл.

Третьим и одним из самых поздних подходов является конфигурационное взаимодействие. Его принцип был рассмотрен в предыдущем разделе. Метод «обрел жизнь» в 80-е годы и развивался вплоть до 2000-го года в трудах Джона Попла, Р. Зигера и Р. Кришнана (одна из первых работ — «Методы вариационного конфигурационного взаимодействия — сравнение с теорией возмущения», 1977 год). Изначальным недостатком приближения было отсутствие размерной согласованности (совокупная энергия двух молекул, разделенных очень большим расстоянием, не равна сумме энергий этих же молекул, рассчитанных по отдельности) и размерной протяженности (рост погрешности расчета с увеличением числа частиц, входящих в систему). Первый изъян был устранен в 1987 году в работах упомянутых выше ученых добавлением квадратичных членов более высокого порядка (поправки Девидсона). К сожалению, второй недочет для данной группы методов устранен не был.

Завершая описание ab initio методов, следует отметить, что в своих наиболее совершенных (и затратных) формах выражения для волновой функции описанных выше трех пост-хартри-фоковских приближений практически совпадают.

До последнего момента рассматривались методики решения уравнения Шредингера, но ничего не говорилось о форме волновой функции. Волновую функцию было принято рассматривать в качестве линейной комбинации достаточно простых функций (например, функции Гаусса), называемой базисом или базисным набором. Каждая функция характеризуется некоторым числом подгоночных коэффициентов, обеспечивающих гибкость базиса. В соответствии с вариационным принципом, чем больше базисных функций, тем более точные решения могут быть получены. Но не стоит забывать о временных затратах: чем больше базисных функций (чем более гибкий базисный набор), тем больше времени потребуется для решения уравнения Шредингера.

Одним из первых появился минимальный базисный набор. Он был разработан под началом Р. Ф. Стюарта и Джона Попла в 1969 году. В данном базисе осуществляется представление атомных орбиталей слетеровского типа в виде комбинации гауссовых функций. Наиболее популярным в свое время был минимальный базисный набор STO-3G. Данный базис достаточно экономичен, но обладает одним существенным недостатком — он очень жесткий, не способен подстраивать свой размер в зависимости от окружения атома, и характеризуется практически сферическим распределением заряда. В свете последнего погрешность расчета закономерно увеличивается с усложнением электронной структуры.

Более совершенными являются валентно-расщепленные базисные наборы. Они представляют атомную орбиталь в виде двух валентных функций одинаковой симметрии. Одна из них является более сжатой, а другая — диффузной. Наиболее распространенными базисами этого типа являются 3-21G и 6-31G. Валентно-расщепленные базисные наборы были описаны в Работе Дж. С. Бинкли, Джона Попла и В. Дж. Гера 1980 года «Базисные наборы малого валентного расщепления для элементов второго периода».

Дальнейшим усовершенствованием базисных наборов было введение поляризационных базисных функций. Причиной этого послужил недостаток, присущий предыдущей группе базисов и заключающийся в том, что центр тяжести отрицательного заряда совпадает с ядром атома, но это не всегда так.

Среди поляризационных базисных наборов получил распространение 6-31G(d).

Описанные выше базисные наборы хорошо моделируют электронейтральные системы, то есть молекулы, у которых электроны прочно удерживаются ядрами. В анионах же электрон очень слабо связан с ядром, что проявляется в значительном удалении электронной плотности от него. По этой причине в базисный набор включают диффузные функции s- и p-типа с малыми значениями экспоненциальных коэффициентов, что обусловливает большой размер и удаленность этих функций от ядра. Такие функции обозначают символом «+». В качестве примера можно привести базисный набор, включающий как поляризационные, так и диффузные функции — 6-31+G(d).

### 2.2.3. Методы теории функционала плотности

Каждый из описанных ранее подходов был ориентирован либо на скорость (полуэмпирические методы), либо на точность (ab initio методы) расчетов. Во многом благодаря развитию химии высокомолекулярных соединений и биохимии объект вычислений — молекула — неуклонно рос в размерах, а методов, способных моделировать большие молекулярные структуры с высокой точностью не было. Нужны были нестандартные решения, делающие задачу выполнимой не за счет совершенствования собственно вычислительной процедуры, а за счет радикального упрощения самой математической модели.

Такое положение дел, разумеется, не устраивало исследователей, и в 60-е годы начались работы по изучению электронной плотности (до этого момента использование данной характеристики для описания квантовой системы было скорее интуитивным). Но почему электронная плотность столь привлекательна? Во-первых, она физически определена и измеряема в отличие от волновой функции, не имеющей физического смысла. Во-вторых, получение полной волновой функции электронов — задача, соответствующая 3n-измерениям (или даже 4n, если принимать во внимание спин), где n-полное число электронов, тогда как электронная плотность есть функция от трех координат независимо от числа электронов в молекуле. Здесь основная сложность заключается в том, существует ли взаимосвязь между электронной плотностью и энергией, и какова форма зависимости, если она существует?

Все началось с работ П. Хоэнберга и В. Кона, которые доказали теорему о свойствах электронной плотности («Негомогенный электронный газ», 1964 год). Согласно теореме энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности и энергия минимальна, если она (электронная плотность) является точной для основного состояния (функционал — соответствие числового ряда функции, которая, в свою очередь сопоставлена другому числовому ряду). Следует отметить, что теорема, являя строгое доказательство связи полной энергии с электронной плотностью, не дает никакого правила в построении этого же функционала (о его формах речь пойдет чуть позже).

Методы теории функционала плотности стали использоваться после внедрения в расчетную схему орбиталей, предложенных У. Коном и Л. Дж. Шамом в 1965 году (работа называлась «Самосогласованные уравнения, включающие обменные и корреляционные эффекты»). Основная идея теории состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части, первая вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов, вторая представляет собой поправку. Таким образом, описание молекулярной системы практически полностью соответствует хартри-фоковскому (что, несомненно, следует отнести к достоинству). Но не стоит забывать, что данные орбитали сконструированы лишь так, чтобы давать наилучшее описание электронной плотности, и имеют мало общего с хартри-фоковскими орбиталями.

Спустя некоторое время (конец 70-х годов) было разработано приближение локальной плотности — простейшая форма теории. Это приближение основывается на том, в каждой точке молекулы с характерной для нее электронной плотностью свойства те же, что и в однородном электронном газе с той же плотностью. Общим случаем локальной плотности является приближение локальной спиновой плотности (LSDA — Local Spin Density Approximation). Точность методов, основанных на LSDA, сопоставима с методами Хартри-Фока.

Другим более совершенным является приближение градиентной коррекции (GGA — Generalized Gradient Approximation). В данном случае корреляционный и обменный потенциалы, образующие функционал, связаны не только с электронной плотностью, но и с первой и второй производной от нее. Вначале было предложено несколько функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA (например, обменная поправка Бекке, 1988 год). Практически в то же время был предложен ряд функционалов с градиентной коррекцией в чистом виде. Один из наиболее удачных функционалов данной группы был предложен К. Ли, В. Янгом и Р. Г. Паром (LYP, 1988 год).

Третью и наиболее совершенную форму являет группа гибридных методов. Они вобрали в себя лучшее из приближений локальной плотности и градиентной коррекции и получи широкое распространение благодаря феноменально низким временным затратам в сочетании с точностью, которая сопоставима с точностью лучших ab initio методов (MP4(SDQ), QCISD и CCSD).

В заключение хотелось бы отметить, что методы теории функционала плотности позволили получить ряд электрофизических характеристик (дипольные моменты молекул и внешние электростатические поля), прогнозы спектров в диапазоне от далекой ИК-области до УФ, изучение путей химических реакций с высокой степенью точности. Столь впечатляющие результаты не остались без внимания шведской академии наук, и в 1998 году Нобелевскую премию разделили Джон Попл «за развитие вычислительных методов в квантовой химии» и Уолтер Кон «за развитие теории функционала плотности».

# 3. Заключение

Сегодня квантовая химия позволяет с высокой точностью вычислять равновесные межьядерные расстояния и валентные углы, барьеры внутреннего вращения, энергии образования и энергии диссоциации, частоты и вероятности переходов под влиянием электромагнитного излучения в весьма широком диапазоне длин волн (от рентгеноэлектронных спектров до спектров ЯМР), энергии активации, сечения и константы скорости простейших химических реакций. В ходе квантово-химических расчетов для многих молекул было обнаружено, с одной стороны, существование значительного числа минимумов на потенциальных поверхностях, разделенных часто невысокими барьерами (нежесткие молекулы), была установлена высокая чувствительность электронного распределения к изменениям ядерной конфигурации, а с другой стороны, были подтверждены и постулируемые классической теорией возможности переноса локальных характеристик отдельных фрагментов молекул в рядах родственных соединений и т.п.. Квантовая химия значительно облегчает интерпретацию различных экспериментальных спектров, позволяя привлекать для анализа данные не только по частотам переходов, но и по интенсивностям, и по контурам полос. Она играет определяющую роль при получении информации о межмолекулярных взаимодействиях, при разработке моделей влияния среды на молекулу, в том числе в задачах адсорбции и гетерогенного катализа.

# 4. Библиография

1. В. И. Кузнецов. Диалектика развития химии. М., «Наука», 1973

2. Я. А. Угай. Валентность, химическая связь и степень окисления — важнейшие понятия химии. Воронежский государственный университет, 1997

4. В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. Выдающиеся химики мира. М., «Высшая Школа», 1991

5. И. Майер. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул. М., «Бином. Лаборатория знаний», 2006

6. М. Дж. С. Дьюар. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., «Мир», 1972

7. Г. Г. Гельман. Квантовая химия. «ОНТИ НКТП СССР», 1937