

Д. С. ТИХОНОВ

**СОВРЕМЕННАЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
В СОВРЕМЕННОМ
ИЗЛОЖЕНИИ**

**Важнейшие концепции
квантовой химии
под одной обложкой**



URSS
МОСКВА

Тихонов Денис Сергеевич

**Современная теоретическая химия в современном изложении:
Важнейшие концепции квантовой химии под одной обложкой.**
М.: ЛЕНАНД, 2022. — 512 с.

Данное пособие, состоящее из пяти частей, расскажет о методах теоретического исследования атомно-молекулярных систем. В первой части дается краткий набор сведений из классической, квантовой и статистической физики, а также из химической кинетики, необходимый для полноценного понимания моделей и подходов, изложенных в следующих частях. Во второй книге описывается базовая модель молекулярных систем, после чего рассматриваются методы расчета электронной структуры частиц (метод Хартри—Фока, пост-хартри-фовские методы, теория функционала плотности) и основы теории симметрии в приложении к молекулам. Третья и четвертая части посвящены способам описания движений ядер, как аналитическим (в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор), так и стохастическими (молекулярная динамика и метод Монте-Карло). Пятая часть рассказывает о статистической термодинамике и кинетике химических реакций, межмолекулярных взаимодействиях и теоретических основах спектроскопии.

Авторский стиль повествования далек от сухой академичности — ироничные ремарки и отсылки к популярной культуре помогут молодым исследователям при изучении серьезного и сложного материала, а намеренные смысловые зачеркивания текста позволят разбавить повествование.

Книга рассчитана на студентов и аспирантов химических и физических факультетов, освоивших математический анализ, линейную алгебру и дифференциальные уравнения.

Формат 60×90/16. Печ. л. 32. Зак. № АС-7013.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».

117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-9710-9773-0

© ЛЕНАНД, 2022



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

Содержание

Введение	10
Используемые обозначения	18
Часть I	
Физика и физическая химия	23
Глава 1. Классическая механика	23
1.1. Механика Ньютона	23
1.2. Формализм Лагранжа	27
1.2.1. Уравнения Эйлера—Лагранжа	27
1.2.2. Интегралы движения	31
1.3. Формализм Гамильтона	36
Глава 2. Квантовая механика	38
2.1. Вводные замечания	38
2.2. Базовые положения волновой механики	38
2.2.1. Что такое волновая функция?	38
2.2.2. Операторы, гильбертовы пространства и прочая мелочь... .	40
2.2.3. Уравнение Шрёдингера	57
2.2.4. Импульсное представление	64
2.2.5. Принцип неопределённости Гейзенберга	68
2.3. Методы квантовой механики	70
2.3.1. Зачем нужно рассматривать какие-то там методы?	70
2.3.2. Вариационный метод	71
2.3.3. Теория возмущений	74
2.4. Формализм Дирака, или бра-кет-нотация	82
2.5. Разложение единицы	83
Глава 3. Термодинамика	85
3.1. Феноменология	85
3.1.1. Термодинамические системы, переменные и процессы	85
3.1.2. Постулаты термодинамики	90
3.1.3. Что можно посчитать в термодинамике?	91
3.2. Статистическая термодинамика	94
3.2.1. Ансамбли в статистической термодинамике	94
3.2.2. Матрица плотности	106

Глава 4. Химическая кинетика	112
4.1. О чём нам поведаёт химическая кинетика?	112
4.2. Феноменологическая кинетика	113
4.2.1. Закон действующих масс	113
4.2.2. Простейшие типы элементарных реакций	117
4.2.3. Уравнение Аррениуса	119
4.3. Теория активных столкновений	120
Заключение	126
Часть II	
Квантовая химия	127
Глава 1. Степени свободы молекулы	127
1.1. Разделение движений ядер и электронов	127
1.1.1. Молекулярный гамильтониан: что это и с чем его едят?	127
1.1.2. Атомная система единиц	129
1.1.3. Адиабатическое представление	131
1.1.4. Приближение Борна—Оппенгеймера	134
1.2. Разделение ядерных степеней свободы	141
1.2.1. Отделение поступательного движения, или переход в лабораторную систему координат	142
1.2.2. Отделение вращательного движения, или переход в молекулярную систему координат	143
1.3. Условия разделения поступательного, вращательного и колебательных движений молекулы	144
1.3.1. Итог	146
1.4. Характеристики различных движений в молекулах	147
Глава 2. Как устроена квантовая химия с точки зрения обывателя	152
2.1. Что такое квантовая химия?	152
2.2. Полтора землекопа, или две с половиной парадигмы квантовой химии	153
2.3. Особые точки на поверхностях потенциальной энергии	156
2.4. Внутренние координаты молекулы	159
Глава 3. Волновая механика электронов (метод WFT)	161
3.1. Приближение независимых электронов	161
3.1.1. Спин электрона	161
3.1.2. Принцип Паули и определитель Слейтера	167
3.1.3. Правила Слейтера	172
3.1.4. Метод Хартри—Фока	181
3.1.5. Уравнения Хартри—Фока	182

3.1.6. Как решать уравнения HF	186
3.1.7. Вариации и сорта метода HF	189
3.1.8. Мультиплетность	191
3.1.9. Теорема Купманса	198
3.2. За пределами Хартри—Фока	202
3.2.1. Что такое электронная корреляция?	202
3.2.2. Общая идея пост-хартри-фоковских методов	204
3.2.3. Метод конфигурационного взаимодействия (CI)	207
3.2.4. Теория возмущений Мёллера—Плессета (MP)	210
3.2.5. Метод связанных кластеров (CC)	213
Глава 4. Знакомьтесь, теория функционала плотности, для друзей — DFT	216
4.1. Что такое электронная плотность?	216
4.2. Теоремы Хоэнберга—Кона	217
4.2.1. Введение	217
4.2.2. Первая теорема Хоэнберга—Кона	218
4.2.3. Вторая теорема Хоэнберга—Кона	220
4.3. Метод Кона—Шэма	221
4.4. Лестница Иакова функционалов DFT	225
Глава 5. Базисные наборы	229
5.1. Зачем нужны базисы?	229
5.2. Вычислительная стоимость квантово-химических методов	230
5.3. Приближение МО ЛКАО	232
5.3.1. Орбитали слейтеровского типа	232
5.3.2. Гауссовы орбитали	237
5.3.3. Экстраполяция к полному базисному набору (CBS)	240
5.3.4. Ошибка суперпозиции базиса (BSSE)	241
5.4. Пара слов о плосковолновых базисах	243
Глава 6. Симметрия и молекулы	245
6.1. Теория групп: язык симметрии	245
6.1.1. Введение: можем ли мы чувствовать симметрию?	245
6.1.2. Введение в теорию групп	246
6.1.3. Точечные группы симметрии	247
6.2. Немного о теории представлений групп	254
6.2.1. Что такое представление группы?	254
6.2.2. Неприводимые представления	258
6.2.3. Проекторы на представления	260
6.3. Правило обращения интегралов в ноль	261
6.4. Ядерные движения как представления групп симметрии	263

6.4.1. Симметрия поступательного движения центра масс	264
6.4.2. Симметрия вращения молекулы как целого	267
6.4.3. Полная симметрия всех движений ядер	271
6.4.4. Колебательное представление молекулы	274
6.5. Пример пользы от симметрии: тайная жизнь иона H_3^+ . . .	275
6.5.1. Вступление + офтоп об использовании симметрии в теоретической химии	275
6.5.2. Определение группы симметрии	276
6.5.3. Симметрия в задаче о состояниях электронов	279
6.5.4. Симметрия в задаче о колебаниях ядер	286
Заключение	292
 Часть III	
Явные модели для движений ядер в молекуле	294
Глава 1. Ядерные степени свободы молекулы	294
1.1. Разделение степеней свободы молекулы	294
1.2. Последствия разделения	296
Глава 2. Поступательное движение	299
Глава 3. Вращение	304
3.1. Гамильтониан жёсткого ротатора	304
3.2. Оператор момента импульса и его свойства	307
3.2.1. Приведённый оператор момента импульса	307
3.2.2. Коммутационные соотношения для операторов момента . .	308
3.2.3. Момент импульса в лабораторной и молекулярной системах координат	310
3.2.4. Собственные функции оператора момента импульса	310
3.3. Их было четверо: виды волчков и их энергетические спектры	313
3.3.1. Что такое вращательные постоянные?	313
3.3.2. Эллипсоид инерции	315
3.3.3. Вращательные состояния линейных молекул	317
3.3.4. Вращательные состояния сферических волчков	320
3.3.5. Вращательные состояния симметричных волчков	321
3.3.6. Вращательные состояния асимметричных волчков	322
Глава 4. Колебания	329
4.1. Гармоническое приближение и нормальные колебания . . .	329
4.2. Одномерный гармонический осциллятор	331
4.2.1. Классический гармонический осциллятор	331
4.2.2. Квантовый гармонический осциллятор	332
4.3. GF-алгоритм	343

4.4. Пара слов о термодинамике колебательных степеней свободы	344
Глава 5. Поправки к модели «жёсткий ротатор — гармонический осциллятор»	346
5.1. Общая идея поправок	346
5.2. Поправки к приближению гармонического осциллятора	349
5.2.1. Осциллятор Морзе	349
5.2.2. Модель колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2)	352
5.2.3. Резонансы	355
5.3. Поправки к приближению жёсткого ротатора	357
5.3.1. Общий принцип учёта нежёсткости	357
5.3.2. Центробежное растяжение	357
5.3.3. Ангармоническое растяжение	360
Заключение	362

Часть IV

Неявное моделирование

движений ядер в молекуле 363

Глава 1. Молекулярное моделирование 363

1.1. Сдвиг парадигмы: я знаю, что ничего не знаю 363

1.2. Три кита молекулярного моделирования 364

1.3. Теорема Гельмана—Фейнмана 367

Глава 2. Метод Монте-Карло 369

2.1. Постановка задачи и отчаяние: проклятие размерности 369

2.2. Наивный метод Монте-Карло 370

2.3. Метод Метрополиса 373

2.3.1. Популярная иллюстрация сравнения
двух методов Монте-Карло 374

2.3.2. Принцип детального равновесия 375

2.4. Наивный метод Монте-Карло vs. метод Метрополиса 379

Глава 3. Метод Молекулярной Динамики 380

3.1. Сущность метода Молекулярной Динамики 380

3.2. Численное интегрирование уравнений движения 381

3.2.1. Метод Эйлера 382

3.2.2. Алгоритм Верле 383

3.2.3. Алгоритм «чехарда» 384

3.2.4. Скоростной алгоритм Верле 386

3.3. Выбор начальных условий для молекулярной динамики 387

3.4. Моделирование <i>NVT</i> -ансамбля молекулярной динамикой	388
3.4.1. Что такое термостаты?	388
3.4.2. Прообраз термостата: масштабирование скоростей	390
3.4.3. Термостат Берендсена	392
3.4.4. Термостат Нозе—Хувера	394
3.4.5. Термостат Андерсена	405
3.5. Теорема о равномерном распределении	406
Глава 4. Неадиабатическая молекулярная динамика	408
4.1. Общая идея	408
4.2. Эренфестовская динамика	410
4.3. Прыжки по поверхностям	411
4.4. БОМД vs. неадиабатическая МД	414
Глава 5. Как сделать классическое квантовым: интегралы по траекториям	416
5.1. Термодинамические интегралы по траекториям	416
5.2. Интегралы по траекториям в молекулярной динамике	424
5.3. Сходимость термодинамических интегралов по траекториям	426
5.4. Пример применения интегралов по траекториям в домашнем хозяйстве	427
Заключение	430

Часть V

Химические реакции и межмолекулярные взаимодействия	432
Глава 1. Термодинамика химических реакций	432
1.1. С чем мы будем иметь дело?	432
1.2. Термодинамические потенциалы как функции от числа частиц	432
1.3. Константа равновесия	435
1.3.1. Химическая переменная	435
1.3.2. Химическое равновесие	436
1.3.3. Расчёт константы равновесия в приближении Борна—Оппенгеймера	438
Глава 2. Теория активированного комплекса	441
2.1. Химические реакции с точки зрения молекул	441
2.2. Уравнение Эйринга—Поляни	443

Глава 3. Межмолекулярные взаимодействия	449
3.1. Что такое межмолекулярные взаимодействия и почему они важны?	449
3.2. Энергия диполь-дипольного взаимодействия	453
3.3. Ориентационные взаимодействия	456
3.4. Индукционные взаимодействия	460
3.5. Дисперсионные взаимодействия	463
3.6. Квантовая химия и межмолекулярные взаимодействия	464
3.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса	466
Глава 4. Взаимодействие молекул с внешним электрическим полем	471
4.1. Что такое электромагнитная волна?	471
4.2. Дипольное приближение	472
4.3. Временная теория возмущений	475
4.4. Спектроскопия поглощения/испускания	479
4.5. Случай резонанса возбуждающего излучения с переходом между состояниями	484
4.6. Правила отбора	487
4.6.1. Что такое правила отбора?	487
4.6.2. Колебательные переходы	488
4.6.3. Вращательные переходы	490
Заключение	493
Благодарности	494
Литература	495
Предметный указатель	505