

**Лев А. Грибов**

**Вариативность базовых положений  
квантовой теории молекул**

**Москва  
Издательство Нобель Пресс**

Л34 **Лев А. Грибов**  
Вариативность базовых положений квантовой теории молекул / Лев А. Грибов – М.: Lennex Corp, — Подготовка макета:  
Издательство Нобель Пресс, 2015. – 188 с.

**ISBN 978-5-519-26961-2**

В монографии рассматриваются вопросы, которые ранее в квантовой химии подробно не обсуждались. Обращается внимание на то, что математическое отображение моделей молекул является следствием образного представления об этих объектах, выражаемых структурными формулами или геометрическими фигурами, связанными с локализованными расположениями ядер. Это приводит к различной формулировке квантовых задач: с использованием матричного формализма или дифференциальных уравнений Шрёдингера. Следствием этого являются либо полуэмпирические методы, либо не сводимые друг к другу гамильтонианы.

Впервые рассмотрено использование естественных координат в квантовой химии: математические выражения для соответствующих уравнений и их решений, и проявления базовых условий: адиабатичность, смещение минимумов "ям" для основных и возбуждённых электронных состояний и др. Показано, что единое уравнение Шрёдингера для электронно-колебательных состояний молекул получается только при условии нулевых колебаний ядер.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие.....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1     Методологические основания квантовой теории               молекул.....</b>	<b>7</b>
§ 1.1. Принцип дополнительности .....	7
§ 1.2. Молекулярные модели .....	11
§ 1.3. Обратные задачи .....	14
§ 1.4. Полуэмпирика и <i>ab initio</i> .....	18
<i>Литература</i> .....	24
<b>Глава 2     Вводные замечания о постановке квантово-               химических задач в теории строения молекул .....</b>	<b>25</b>
§ 2.1. Два представления о молекуле и отражение их в моделях ..	25
§ 2.2. На пути к инженерному умению .....	35
<i>Литература</i> .....	37
<b>Глава 3     Некоторые базовые вопросы постановки               квантовых задач в теории строения молекул и               молекулярных превращений .....</b>	<b>39</b>
§ 3.1. Общие положения .....	39
§ 3.2. Матричные уравнения в квантовой теории молекул .....	47
§ 3.3. Адиабатическое приближение .....	49
<i>Литература</i> .....	53
<b>Глава 4     Электрон в поле ядер .....</b>	<b>54</b>
§ 4.1. Одноцентровое приближение .....	54
§ 4.2. Линейная комбинация атомных орбиталей .....	57
<i>Литература</i> .....	65

<b>Глава 5</b>	<b>Задача о многих электронах .....</b>	<b>66</b>
§ 5.1.	Принцип Паули и детерминант Слэтера .....	66
§ 5.2.	Метод наложения конфигураций .....	69
§ 5.3.	Спиновые вырождения. Мультиплеты .....	73
§ 5.4.	Метод самосогласованного поля .....	77
	<i>Литература</i> .....	85
<b>Глава 6</b>	<b>Общая форма гамильтониана и энергетической матрицы для электронно-ядерной задачи .....</b>	<b>86</b>
§ 6.1.	Гамильтониан и его свойства .....	86
§ 6.2.	Матричные элементы для дипольных переходов между электронно-колебательными уровнями энергии .....	91
	<i>Литература</i> .....	96
<b>Глава 7</b>	<b>Численное решение электронно-ядерной задачи для молекул при использовании интегрального оператора электронно-ядерного взаимодействия .....</b>	<b>97</b>
§ 7.1.	Разложение по координатам .....	97
§ 7.2.	Уравнение Шредингера для "нагретых" молекул .....	102
	<i>Литература</i> .....	107
<b>Глава 8</b>	<b>Гамильтониан для сложных движений ядер .....</b>	<b>109</b>
§ 8.1.	Молекулы с инверсией .....	109
§ 8.2.	Электронно-ядерный гамильтониан для молекул с внутренним вращением .....	111
	<i>Литература</i> .....	116
<b>Глава 9</b>	<b>Естественные координаты в электронно-ядерной задаче для молекул .....</b>	<b>117</b>

§ 9.1. Электрон в поле трёх зарядов .....	117
§ 9.2. Электроны в поле многих ядер .....	122
§ 9.3. Электрон – электронные взаимодействия. Приближение Хартри–Фока .....	133
<i>Литература</i> .....	135
<b>Глава 10 Физическая теория процессов в молекулярных объектах .....</b>	<b>136</b>
§ 10.1. Характеристики процессов в микромире .....	136
§ 10.2. Химические превращения и физика переходных состояний .....	143
§ 10.3. Кинетические уравнения для многоизомерной задачи .....	151
<i>Литература</i> .....	161
<b>Глава 11 Общие принципы постановки и решения задачи прогноза хода фотохимических реакций ...</b>	<b>162</b>
§ 11.1. Вводные замечания .....	162
§ 11.2. Установление изомерных форм исходного вещества	165
§ 11.3. Близкодействие, локальность и характеристичность – определение механизма хода реакции .....	168
§ 11.4. Оценка величин структурных деформаций при реакциях .....	169
§ 11.5. Расчёт кинетики фотопревращения и квантовых выходов .....	172
<i>Литература</i> .....	182
<b>Заключение .....</b>	<b>185</b>

## Предисловие

Предлагаемая читателю монография является продолжением большой серии ранее изданных с участием автора настоящей.

Приведём список некоторых из них:

1. Л.А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. АН СССР, Москва, 1963, 154 с.
2. Lev A. Gribov. Intensity theory for infrared spectra of polyatomic molecules. Consultants bureau, New York, 1964, 113 p.
3. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. Изд. 2, Наука, Главн. ред физ.-мат., Москва, 1972, 699 с.
4. Л.А. Грибов. Введение в молекулярную спектроскопию. Наука, Главная редакция физ.-мат. литературы, Москва, 1976, 400 с.
5. Л.А. Грибов. Теория инфракрасных спектров полимеров. Наука, Главная редакция физ.-мат. литературы, Москва, 1977, 240 с.
6. Л.А. Грибов, В.А. Дементьев. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. Наука, Москва, 1981, 356 с.
7. Л.А. Грибов, В.И. Баранов, Б.К. Новосадов. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. Наука, Москва, 1984, 325 с.
8. L.A. Gribov, W.J. Orville–Thomas. Theory and methods of calculation of molecular spectra. John Wiley and Sons, Chichester, New York, 1988, 636 p.
9. Л.А. Грибов, В.И. Баранов, Д.Ю. Зеленцов. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. Наука, Москва, 1997, 475 с.
10. Л.А. Грибов. От теории спектров к теории химических превращений. Изд. УРСС, Москва, 2001, 365 с.
11. Л.А. Грибов, В.И. Баранов. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М: «КомКнига», 2006, 480 с.
12. Л.А. Грибов. Колебания молекул. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009, 544 с.
13. Л.А. Грибов. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010, 312 с.

Все они имели одну и ту же цель – описания разных этапов построения общей теории строения и свойств многоатомных молекул в той последовательности, в какой эта общая теория развивалась автором и его сотрудниками. Все монографии практически целиком написаны на основе собственных

разработок и не содержат литературных обзоров. Все вместе книги составляют некое единое целое. Дом, однако, не выстроен окончательно. Есть много частей, которые требуют дальнейших исследований. Так всегда бывает в нормально развивающейся науке. Когда удалось подняться на ближайшую гору, то выясняется, что есть другая ещё выше.

Сейчас квантовая теория молекул достигла, с одной стороны, высокого уровня развития, а, с другой стороны, возник некий застой. Дальнейшее развитие требует не только совершенствования уже достигнутого (это как раз происходит и выражается в росте уровня программного обеспечения), но и обращения к основам с целью создания новых подходов, направленных на решение задач, для решения которых уже сделанного явно не хватает. Предлагаемая сейчас читателям новая книга претендует на то, чтобы хотя бы в малой степени восполнить возникший пробел.

Описанные в ней подходы ещё не реализованы программно. Это длительная последующая работа. Однако, автор надеется, что материал её подтолкнёт исследователей и создателей программ к разработке нового. Книга целиком основана на журнальных публикациях автора. Известно, однако, что сто зайцев не делают одного слона! Поэтому изложение в одной книге может привлечь большее внимание. Именно это и требуется.

Целью настоящего издания является обсуждение некоторых общих вопросов, связанных с постановкой квантовых задач в теории строения и свойств молекул. Показано, что в зависимости от дефиниции понятия "молекула" возможны разные формы математического оформления моделей и разные алгоритмы вычислительных процедур, не сводимых друг к другу. Традиционные и устоявшиеся подходы обсуждаются лишь конспективно с целью указать на базовые допущения, лежащие в основе вычислительных алгоритмов. Главное внимание обращено на возможность использования нового по форме гамильтониана для молекул и обобщённых координат.

Весь материал книги направлен на демонстрацию того, что создание большого спектра методов анализа и, в особенности, прогноза свойств молекулярного мира (а именно прогноз является целью любой естественной науки) невозможен в рамках одного уравнения, с самого начала претендующего на создание определённого общего представления о таком сложном объекте как молекула.

Ввиду важности этого вопроса обсудим его специально.



"Теория – это когда всё известно, но ничего не работает.  
Практика – это когда всё работает, но никто не знает почему"  
А. Эйнштейн

## **Глава 1**

### **Методологические основания квантовой теории молекул**

#### **§ 1.1. Принцип дополнительности**

Начнём с напоминания о том, что все измеряемые характеристики (например, рефлексы при рентгеноструктурном анализе, положения линий и полос в спектрах и т.д.) отвечают представлениям классической физики. Все понятия, используемые в модельных представлениях об объектах микромира и образующие лексику того языка, на котором свойства этого мира и обсуждаются, также являются классическими. В самом деле, мы говорим о пространственном строении молекулы, имея в виду вполне определённую геометрическую фигуру, о дипольном моменте молекулы, о зарядах на атомах и распределении заряда и т.д. Всё это понятия классической физики. Значение квантовой теории заключается в том, что она с помощью своего формализма позволяет эти классические характеристики вычислять. Известно, что в квантовой теории с экспериментом сопоставляются не непосредственно операторы или волновые функции, а соответствующие матричные элементы.

Всё время, поэтому, происходит переход от квантовых представлений к классическим моделям и понятиям. Во многих случаях и исходные налагаемые физические условия в классике и квантовой теории просто совпадают. Например, как в классике, так и в квантовой теории для того, чтобы системе можно было приписать определённую стабильную геометрическую структуру и перейти к математическому описанию, необходимо ввести представление о потенциальной яме. В квантовой химии именно установление параметров этой ямы и является, как правило, первой задачей исследователя.

Принципиальным для любой теории является проблема ее точности. Что понимать в данном случае под термином «точность»? Известно, что это всегда подразумевает сравнение с чем-то. С чем?

Любое вычисление в физике основано на использовании вполне определённой математической модели, на основе которой в дальнейшем строится вычислительная процедура желаемой величины. Как правило, эта процедура сводится к решению того или иного уравнения: алгебраического, дифференциального, матричного и т.д. Сам знак равенства

между левой и правой частями уравнения подразумевает, что эти части могут быть сравнены между собой точно. Часто, однако, оказывается, что применяемый математический метод не может это обеспечить. Тогда можно говорить о точности решения поставленной математической задачи и бесконечно улучшать эту точность, если это желательно и если, например, сходимость итерационного процесса является абсолютной.

Иная ситуация получается, если надо сравнить получаемый результат (значение изучаемого параметра, например) с экспериментом. В сложных случаях (молекулярный мир является сложным!) ни одна из моделей не отражает всех особенностей реального объекта. Сколько ни улучшай математическую процедуру, всё равно различие модели и природы не ликвидируешь! Поэтому, если под точностью вычислений понимать согласие их результатов с экспериментом, то кроме собственно математических погрешностей, надо учитывать ещё и результат неизбежного упрощения модели. Само понятие точности «расплывается» и приобретает черты неопределённости, так как сравнение с экспериментом подразумевает наличие статистики, всегда образующей нечёткие множества.

Напомним, что любая книга по теории спектров или квантовой химии начинается с записи самого общего уравнения

$$(\hat{T}_э + \hat{T}_я + V)\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

где  $\hat{T}_э$  и  $\hat{T}_я$  – соответствующие кинетические операторы, а  $V$  – оператор всех видов взаимодействий между электронами и ядрами. Почти никогда, правда, не говорится, что это уравнение относится как к плазме, так и к молекуле. Другими словами, в (1.1) не определён сам объект исследования. Затем отмечается, что из-за математических сложностей это уравнение для многоатомных молекул сейчас решить нельзя, и поэтому надо переходить ко всякого рода упрощениям. При этом в стороне остается принципиальный вопрос: а надо ли вообще стремиться общее уравнение решать? Получится ли при таком решении результат, который можно сопоставить с экспериментом? В этой книге мы обсуждаем только вопросы, связанные с анализом многоатомных (десятки атомов) молекул. Тогда ответ на поставленный вопрос отрицателен.

В чем же дело? В том, что любая достаточно сложная молекулярная система, например даже одна из простейших с общей формулой  $C_6H_6$ , может существовать не в одной (бензол), а во многих так называемых структурных изомерных формах (бензол, призмат, бициклопропил и т.д.; всего может быть около сотни достаточно устойчивых изомеров). Если бы даже удалось точно решить уравнение (1.1) и построить соответствующий теоретический спектр системы  $C_6H_6$ , то получилась бы картина,