

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold bond length of covalent bond  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014  
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Вступ до квантової хімії

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Що таке квантова хімія?

```
import sys, math
```

«КВАНТОВА ХІМІЯ, розділ теоретич. хімії, в якому будова і властивості хімічних сполук, їх взаємодія і перетворення в хімічних реакціях розглядаються на основі уявлень і за допомогою методів квантової механіки.»

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "«Химическая энциклопедия», в 5-ти томах, под ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988 – 1999.
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
```

«КВАНТОВА ХІМІЯ — область теоретичної хімії, що вивчає будову і хімічні перетворення атомів, молекул та інших багатоатомних систем на основі квантової механіки.»

```
# «Физическая энциклопедия», в 5-ти томах, под ред. О.М. Прохорова, 1988.
```

Приблизна структура курсу

```
import sys, math
```

1. Історія квантової хімії

```
## CONSTANTS ##
```

2. Квантова механіка водню та воднеподібних атомів

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

3. Атом гелію

```
# covalent radii (Angstroms)
```

4. Багатоелектронні атоми. Періодична система елементів

```
# "Inorganic Chemistry" edited, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

5. Молекулярний іон водню H_2^+ та природа хімічного зв'язку

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'Li': 1.30, 'Si': 1.11, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
```

6. Квантово-хімічні моделі

```
'Ne': 0.38, 'Ar': 1.00, 'Lr': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

7. Опис двоатомних молекул

```
'Mg': 0.72, 'Al': 1.19, 'S': 1.05, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

8. Багатоатомні молекули

```
'Ti': 0.36, 'V': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

9. Хімічний зв'язок в конденсованих системах

```
'Ni': 0.63, 'Cu': 0.71, 'Zn': 0.75, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

10. Комп'ютерні програми для квантово-хімічних розрахунків

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00)
```

11. Екзамен

Література I



Atkins P. W., De Paula J. — Physical chemistry. — 9-е вид. — W.H. Freeman, W. H. Freeman, 2010. — 1139 с. — ISBN 1-4292-1812-6, 978-1-429-21812-2. — URL:

<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=291846AF28913B3F23D0283C99A4BAFA>.



Chemcraft: a graphical program for working with quantum chemistry computations. — URL:

<http://www.chemcraftprog.com>.



Chemical Physics. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.chem-ph/recent>.



Computational Physics. — URL:

<https://arxiv.org/list/physics.comp-ph/recent>.



Coosky A. — Physical Chemistry: Quantum Chemistry and Molecular Interactions. — Pearson, 2014. — 603 с. — ISBN 978-0321814166.



Gaussian & GaussView Tutorial Videos. — URL: <https://gaussian.com/videos/>.



Handbook of Chemistry and Physics. /. — За ред. D. R. Lide. — 90-е вид. — CRC Press, 2009. — 2760 с. — URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=B86B897713181D05237CFCAAE2BCCA90>.



Levine I. N. — Quantum Chemistry. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.



Multiwfn: program for realizing electronic wavefunction analysis. — URL: <http://sobereva.com/multiwfn/>.



ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package. — URL: https://kofo.mpg.de/media/2/D19114521/4329011608/orca_manual-opt.pdf.



Szabo A., Ostlund N. — Modern Quantum Chemistry: Intro to Advanced Electronic Structure Theory. — Dover, 1996. — 481 p.

Література III



Бутырская Е. В. — Компьютерная химия основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. — М. : Солон-пресс, 2011. — (Библиотека студента). — ISBN 978-5-91359-095-4. — URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=44DE6811D010F852F457A7FD434A2378>.



Вакарчук І. О. — Квантова механіка. — 4-е вид. — ЛНУ, 2012. — ISBN 978-966-613-921-7.



Веселов М. Г. — Элементарная квантовая теория атомов и молекул. — М. : Физматлит, 1962. — 216 с.



Гельман Г. Г. — Квантовая химия. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 533 с. — ISBN ISBN 978-5-94774-768-3.



Дмитриев И. С. — Симметрия в мире молекул. — Л. : Химия, 1976. — 128 с.



Дмитриев И. С. — Электрон глазами химика. — 2-е изд. — Л. : Химия, 1986. — 228 с.

Література IV



Дмитриев И. С., Семенов С. Г. — Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи. — М. : Атомиздат, 1980. —

160 с. — URL: <http://chemlib.ru/books/item/f00/s00/z0000021/index.shtml>.



Коулсон Ч. — Валентность. — М. : Мир, 1965. — 426 с.



Майер И. — Избранные главы квантовой химии.

Доказательства теорем и вывод формул. / — Под ред.

А. Л. Чугреев. — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — ISBN 978-5-9963-2313-5.



Паулинг Л. — Природа химической связи. — 2-е вид. — М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947. — URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=BF206F2AA9D80DA10E038ECCC33F9E4B>.



Пиментел Г., Спартли Р. — Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М. : Мир, 1973. — 331 с.



Полинг Л. — Общая химия. — М. : Мир, 1974. — 846 с.

Література V



Слета Л. О., Іванов В. В. — Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.



Степанов Н. Ф. — Квантовая механика и квантовая химия. — М. : Мир, 2001. — 519 с.



Фано У., Фано Л. — Физика атомов и молекул. — М. : Наука, 1980. — 656 с.



Цирельсон В. Г. — Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 496 с. — ISBN 978-5-9963-0080-8.



Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. — Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.



Яцимирський В., Яцимирський А. — Квантова хімія. — К. : ВПЦ «Київський університет», 2009. — 479 с. — ISBN 978-966-439-160-0.

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Чи існують атоми?



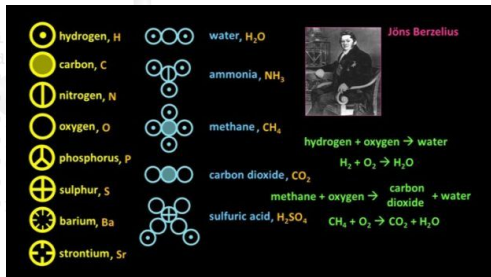
- *Закон збереження маси*, (1789 році Антуаном Лораном Лавуазьє) — маса речовини при хімічній реакції не змінюється;
- *Закон сталості складу* (1799 році Жозефом Луї Прустом) — будь-яка хімічна сполука, не залежно від способу її отримання, складається з одних і тих же хімічних елементів;
- *Закон кратних відношень*, (1803 році Джоном Дальтоном) — відношення мас одного елемента до іншого буде цілим числом.

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Як атоми взаємодіють?

Єнс Якоб Берцеліус — 1818, електрохімічна теорія хімічного зв'язку.

«кожна хімічна сполука залежить від двох протилежних сил, додатної та від'ємної електрики, так як ніякої третьої сили не існує»



Історія розвитку уявлень про будову матерії

А-том вже не атом

Дж. Дж. Томсон — 1906, Нобелівська премія за відкриття електрона.

```
import sys, math
```

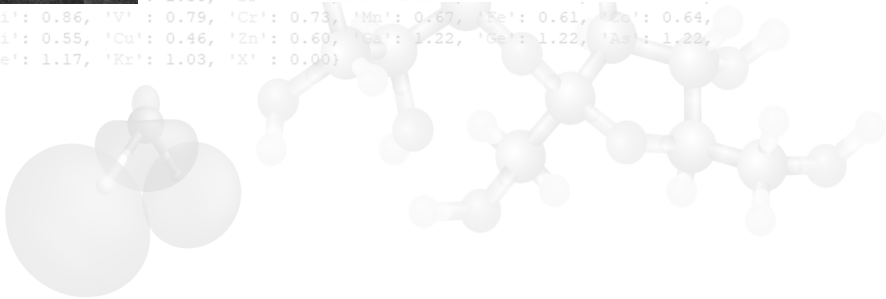
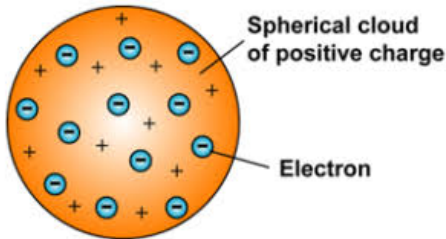
```
## CONSTANTS ##
```

```
# the average of  
bond
```

```
# covalent radii k  
# "IUPAC" 3rd e  
cov
```

```
'C': 0.37, 'Cl':  
'F': 1.03, 'O':  
'N': 1.00, 'Li':  
'H': 1.30, 'Si':
```

```
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00)
```



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Атом подібний до сонячної системи?

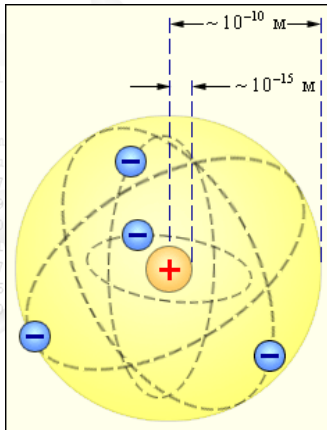
1911, планетарна модель атома Резерфорда

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent  
bond thresh = 1.2
```

```
# covalent radii by atom  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Hov  
cov_r = {'H': 0.37, 'C': 0.77,  
'F': 1.03, 'Cl': 0.99,  
'N': 1.00, 'Li': 1.00,  
'Mg': 1.30, 'Si': 1.11,  
'Tl': 0.79, 'Cr': 0.77,  
'V': 0.46, 'Zn': 0.66,  
'Se': 1.17, 'K': 1.03, 'X': 0.0}
```



off

14

0.71,
0.30,
1.02,
0.75,
0.64,
1.22,

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Менделєєв і його періодичний закон

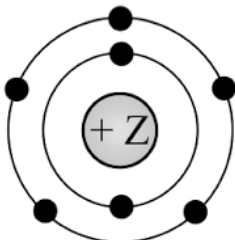
1913, зв'язок між зарядом ядра, атомним номером і положенням атома в періодичній таблиці Д. І. Менделєєва

```
## CONSTANTS ##
```

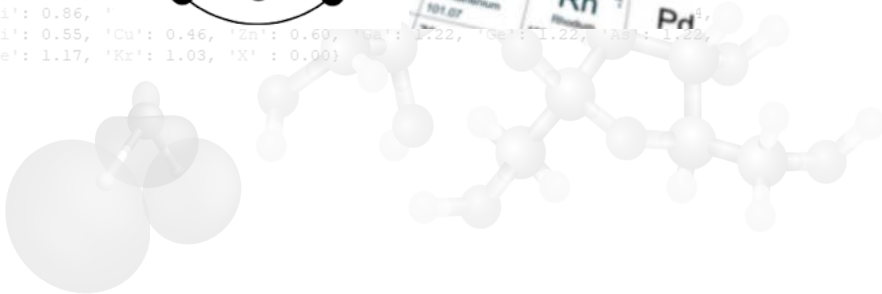
```
# threshold bey  
bond_thresh = 1
```

```
# covalent (or  
# "Inorganic Ch  
cov_rads = {
```

```
'P' : 1.10,  
'Ne': 0.84,  
'Mg': 0.72,  
'Ti': 0.86,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
```



26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933195	28 Ni Nickel 58.6934
44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Квантовий атом

Нільс Бор — 1913, перша квантова теорія воднеподібного атома.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

```
# threshold
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd
```

```
cov :
```

```
'H' : 0.37,
```

```
'Li' : 1.03,
```

```
'B' : 1.00,
```

```
'C' : 1.30,
```

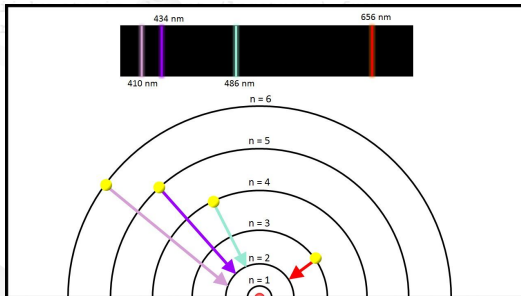
```
'N' : 0.79,
```

```
'O' : 0.46,
```

```
'F' : 1.03,
```



$$E_1, E_2, \dots, E_n, \dots, \quad mv_n r_n = n\hbar, \quad \hbar\omega = E_m - E_n$$



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Частинка — хвиля?

1923, хвильова теорія речовини Л. де Бройля

```
import sys, math
```

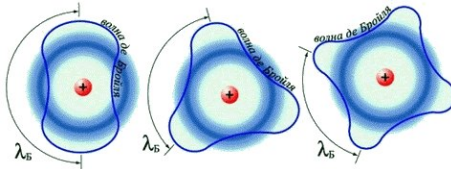
```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii is a line bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 6. pgs 1013-1014
cov_radii = {
```



$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$$



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Частинка — де вона?

1923, принцип невизначеності Гейзенберга

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

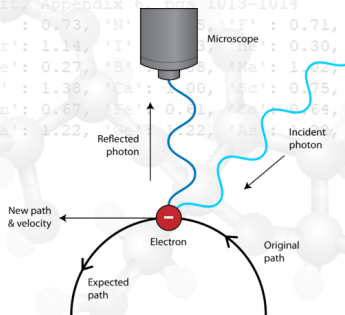
```
# threshold beyond average of covalent radii to mine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pp. 1013-1014
```

```
covalent_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 0.67, 'Be': 0.36, 'B': 0.42, 'C': 0.77, 'N': 0.71, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.35, 'Al': 0.38, 'Si': 1.18, 'P': 0.86, 'S': 0.88, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.71, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.75, 'V': 0.75, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.61, 'Cu': 0.61, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 0.75, 'As': 0.71, 'Se': 0.64, 'Br': 1.14, 'Kr': 0.88, 'X': 0.00}
```

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$



Історія розвитку уявлень про будову матерії

У нас є механіка!

1926, матрична механіка В. Гайзенберга, нерелятивістське хвильове рівняння Е. Шрединґера

CONSTANTS

threshold
bond_thresh

covalent
"Inorgani
cov_rads =

'P' : 1.1
'Ne': 0.8
'Mg': 0.7
'Ti': 0.8
'Ni': 0.5



covalent radii
atomic element
Housecroft, A
0.77, 'O': 0.
0.99, 'Br': 1.
1.02, 'Be': 0.
1.18, 'K': 1.38,
0.73, 'Mn': 0.67,
0.60, 'Ga': 1.22,



$$q = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} & \dots \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} & \dots \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}; \quad p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \dots \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \dots \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

rate of change

square root of minus one

Planck's constant

with respect to time

quantum wavefunction

Hamiltonian operator

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Erwin with his psi ...

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to define bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

Свого часу серед фізиків ходила епіграма на Шредінгера, складена на англійській та німецькій мовах і приписувана Е. Хюккелю:

Erwin with his psi can do

Calculations quite a few

But one thing has not been seen

Just what does psi really mean?

Ψ - ?

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Де електрон? Ймовірно він ...

Макс Борн — 1926, ймовірна інтерпретація хвильової функції.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of ... the bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

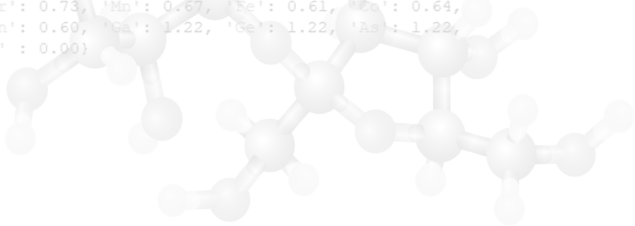
```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov = {
    'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'C': 0.71,
    'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 0.54, 'Si': 1.18, 'P': 0.86, 'S': 0.88, 'Cl': 0.99,
    'Ar': 0.71, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.03, 'X': 0.00}
```



*«є ймовірність того, що електрон буде
знайдено саме в елементі об'єма dV »*



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Де електрон? Ймовірно він ...

Макс Борн — 1926, ймовірнісна інтерпретація хвильової функції.

$$\mathbf{p} = \int e|\Psi|^2 \mathbf{r} dV = \int \rho \mathbf{r} dV$$

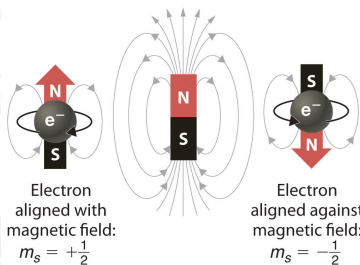
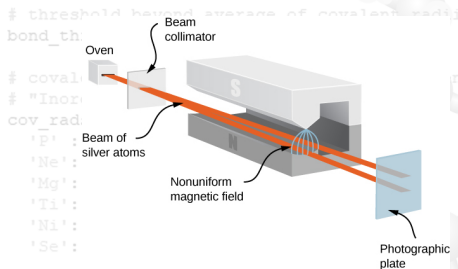


В классической теории излучение определяется ... скоростью изменения \mathbf{p} во времени. В волновой механике дипольный момент \mathbf{p} легко вычисляется ... для всех стационарных состояний атома этот интеграл обращается в нуль, так что производная дипольного момента, а вместе с ней и излучение равны нулю; таким образом, в стационарных состояниях излучение отсутствует. Это объясняет ... что вращающийся вокруг ядра электрон может двигаться по своей орбите, не излучая

Історія розвитку уявлень про будову матерії

Електрон — юла і магнітик

Отто Штерн і Вальтер Герлах — 1922, дослід з розщепленням пучка іонів срібла, який показав, що проекція магнітного моменту електрона квантується, і може набувати лише двох значень.



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Електрони — індивідуалісти

В. Паулі — 1925, принцип виключення Паулі

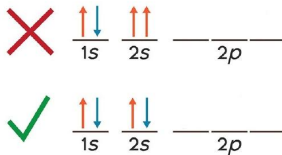
CONSTANTS

$$\psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_i, \sigma_i; \dots; \vec{r}_j, \sigma_j; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) = -\psi_A(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_j, \sigma_j; \dots; \vec{r}_i, \sigma_i; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$$

covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from

"Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

cov 0.37, Система частинок з напівцілими спінами
'E' 1.03, має описуватися хвильовою функцією, яка
'H' 1.00, змінює знак при перестановці координат і
'Li' 1.30, спінових змінних будь-якої пари електронів.
'Na' 0.79, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
'N' 0.46, 'S' 1.03, 'X' : 0.00



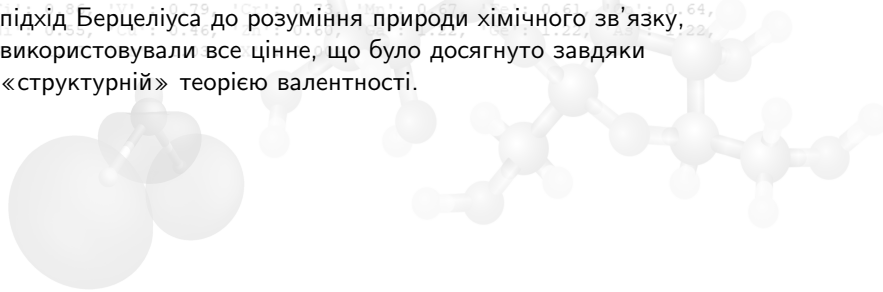
Історія розвитку уявлень про будову матерії

Таємниця валентного штриха!

Після відкриття електрона стало можливим подальший розвиток теорії зв'язку. З'являються Косселя (1915) і електронна теорія валентності Льюїса (1916), яка є найбільш загальною і охоплює основні типи хімічного зв'язку — ковалентну і іонну.

- Коссель (1915) — іонна теорія хімічного зв'язку.
- Льюїса (1916) — електронна теорія валентності: хімічний зв'язок утворюється парою електронів.

Основним досягненням електронних теорій Косселя і Льюїса слід вважати те, що вони, аби відродити правильний електрохімічний підхід Берцеліуса до розуміння природи хімічного зв'язку, використовували все цінне, що було досягнуто завдяки «структурній» теорією валентності.



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Молекула... Ні, давайте спочатку йон!

1927, О. Бароу розв'язує рівняння Шредінгера для молекулярного іона водню H_2^+

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic)  
# "Inorganic Chemistry"
```

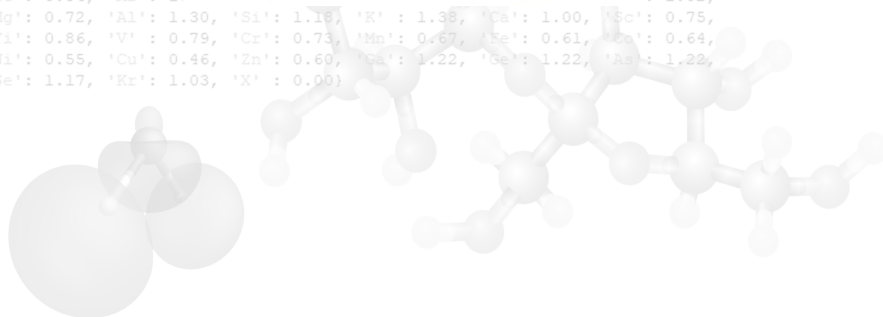
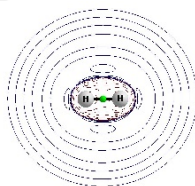
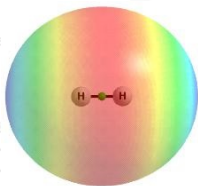
```
cov_rads = { 'H' : 0.0,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.0,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.0,  
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,  
'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00}
```

```
utof
```

```
1014
```

```
: 0.71,  
' : 0.30,  
' : 1.02,
```

```
: 0.75,  
' : 0.64,  
' : 1.22,
```



Історія розвитку уявлень про будову матерії

Так ось яка ти — молекула

В. Гайтлер, Ф. Лондон — 1927, квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку (теорія молекули H_2)

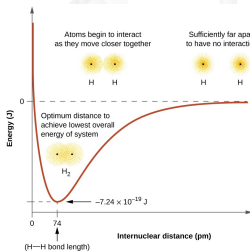
$$\Phi_{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}^2}} [\chi_A(\vec{r}_1) \cdot \chi_B(\vec{r}_2) + \chi_B(\vec{r}_1) \cdot \chi_A(\vec{r}_2)]$$



(a)



(b)



Історія квантової хімії

Що дає розв'язок рівняння квантової механіки

Рівняння Шредінгера (Дірака) можна записати для системи, що складається з багатьох ядер і електронів (тобто для атомів, молекул, іонів, кристалів), і його розв'язок у вигляді хвильової функції.

Знаючи хвильову функцію, в принципі, можна визначити розподіл електричного заряду, розрахувати моменти молекули, обчислити її спектроскопічні і резонансні характеристики, описати її реакційну здатність, розрахувати зонну структуру кристала і тощо. Для простих систем хвильові функції можна досить точно розрахувати чисельно; для систем більш складних і представляють практичний інтерес для хімії це неможливо.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K),$$
де \mathbf{r}_i та σ_i — просторові та спінові координати електронів, відповідно, \mathbf{R}_α — координати ядер, N — число електронів, K — число ядер.

Основна перешкода полягає в тому, що навіть за наявності всього двох електронів це рівняння аналітично не розв'язується, а при збільшенні їх числа складнощі зростають. Тому при розрахунках доводиться вводити різні наближення.

Історія квантової хімії

Що дає розв'язок рівняння квантової механіки

Рівняння Шредінгера (Дірака) можна записати для системи, що складається з багатьох ядер і електронів (тобто для атомів, молекул, іонів, кристалів), і його розв'язок у вигляді хвильової функції.

Але є одне але ... **А чи треба знати точну хвильову функцію?**

Істотним обставиною при цьому виявляється принципова нерозрізненність всіх електронів молекули і як наслідок уявлення про хімічний зв'язок між атомами, про геометрію молекули, її симетрії і топології і багато інших «уявлень» про молекулу втрачать сенс.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K).$$

Всі уявлення про молекулу мають сенс тільки в рамках певних наближень, які взагалі не впливають з основних принципів (*ab initio*) квантової механіки.

Історія квантової хімії

Основні наближення квантової хімії

1. Наближення *Борна-Оппенгеймера*, засноване на ідеї окремого розгляду хвильових функцій, що описують стан електронів і ядер.

Більш важкі ядра рухаються набагато повільніше електронів і при описі багатьох електронних процесів можуть вважатися нерухомими. В результаті математична задача визначення електронних хвильових функцій значно спрощується. Теорія хімічного зв'язку, наприклад, побудована головним чином в цьому наближенні.

2. Наближення *незалежних частинок (одноелектронне наближення)*, в якому замість взаємодії заданого електрона з іншими електронами і ядрами розглядають його взаємодію з електричним полем молекули або кристала, усередненим за положеннями інших частинок.

Завдяки цьому наближенню проблема розрахунку хвильових функцій для складних систем зводиться до визначення одноелектронних хвильових функцій кожного електрона в середньому полі інших частинок. Сучасні прості і потужні методи квантової хімії — методи Хартрі-Фока і Кона-Шема — дозволяють розрахувати саме такі функції — атомні, молекулярні або кристалічні орбіталі.

Історія квантової хімії

Основні віхи в історії розвитку квантової хімії

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

- 1929, Д. Хартрі, метод самоузгодженого поля для знаходження розв'язків рівняння Шредінгера для багатьох частинок.
- 1929, Д. Е. Леннард-Джонс, ідея про поділ всіх електронів молекули на внутрішні і валентні. Роль валентних електронів — визначають в основному хімічні властивості молекули
- 1929 – 1930, В. О. Фок — вдосконалення методу Хартрі (врахував симетрію хвильової функції).
- Д. К. Слейтер вводить функції для опису радіальної залежності атомних орбіталей, які отримали назву слейтерівських орбіталей.

Історія квантової хімії

Основні віхи в історії розвитку квантової хімії

- 1931, Лайнус Полінг узагальнює результати розрахунків молекули водню Гайтлера і Лондона на багатоатомні молекули, формулюючи спінову теорію валентності.
- 1930, Е. Хюккель розробляє простий метод молекулярних орбіталей (МО) — передбачення властивостей молекул, складніших за H_2
- 1932, Роберт Маллікен остаточно вводить поняття молекулярної орбіталі як одноелектронної хвильової функції для опису електронів в молекулах.
- 1935, Берта Свірлс, застосування рівняння Дірака в квантовій хімії (метод Дірака-Фока-Брейта).
- 1935, Г. Г. Гельман вводить назву «Квантова хімія» [15].
- 1951, К. Рутаан сформулював метод Хартрі-Фока для молекулярних систем з замкнутими оболонками

Офіційний web-сайт програми <http://gaussian.com/> — програмного пакету для розрахунку структури і властивостей молекулярних систем, що включає велику різноманітність методів обчислювальної хімії, квантової хімії, молекулярного моделювання.

Історія квантової хімії

Можливості квантової хімії

```
import sys, math
```

З появою високопродуктивних комп'ютерів, квантова хімія починає ставати обчислювальною.

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

На сьогоднішній день квантова хімія дозволяє з високою точністю обчислювати:

```
# covalent radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.76, 'N': 0.73, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.73, 'Al': 1.20, 'Si': 1.11, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.80, 'V': 0.75, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.63, 'Cu': 0.71, 'Zn': 0.73, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

- рівноважні міжядерні відстані;
- валентні кути;
- бар'єри внутрішнього обертання;
- енергії утворення і енергії дисоціації;
- частоти і ймовірності переходів;
- енергії активації реакцій;
- перерізи і константи швидкості найпростіших хімічних реакцій.