



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Фізико-технічний інститут

$$\hat{F}\psi_n = \varepsilon_n\psi_n$$
$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i)$$

С. М. Пономаренко

Квантова хімія та квантово-механічні обчислення

Конспект лекцій

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

КИЇВ 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

С. М. Пономаренко

Квантова хімія та квантово-механічні обчислення

Конспект лекцій

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як навчальний
посібник для здобувачів ступеня бакалавра за спеціальностями 105
«Прикладна фізика та наноматеріали»*

КИЇВ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

УДК 544.18

П 563

Рецензенти:

Відповідальний **С. О. Смирнов**, к.ф.-м.н., доцент
редактор:

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № від р.) за поданням
Вченої ради Фізико-технічного інституту (протокол № від р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Пономаренко Сергій Миколайович, к.ф.-м.н., доцент

Квантова хімія та квантово-механічні обчислення Конспект лекцій

Квантова хімія та квантово-механічні обчислення: Конспект лекцій [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальностей 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / С. М. Пономаренко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. — Електронні текстові дані (1 файл: 570 кБ). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. — 8 с.

Квантова використовує засади квантової механіки для інтерпретації всіх явищ, що протікають в атомах, молекулах та твердих тілах і є фундаментом теоретичних уявлень сучасної хімії. Методи, розроблені в квантовій хімії є універсальним і застосовується для опису будови речовин та пояснення їх властивостей і в наш час використовуються не лише в хімії, а і в прикладній науці в цілому.

Даний навчальний посібник має на меті донесення знань про принципи і методи квантової хімії до фахівця в галузі прикладної фізики, що дасть йому змогу застосовувати їх при створенні речовин і матеріалів з наперед заданими властивостями та у інших наукоємних технологіях.

Для студентів фізико-технічного інституту КПІ ім. Ігоря Сікорського, які навчаються за спеціальностями 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Зміст

1	Молекули та їх спектри	4
----------	-------------------------------	----------

1

Молекули та їх спектри

Вивчення атомних та молекулярних спектрів є ключем до пізнання їх внутрішньої структури.

Спектри молекул значно складніше лінійних спектрів атомів і мають характерний вигляд. Так, в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектри складаються з окремих смуг, які в свою чергу представляють сукупності близько розташованих ліній. У далекій інфрачервоній та мікрохвильовій області спектри молекул складаються з окремих ліній. Такий вид спектрів обумовлений тим, що на відміну від атома в молекулі є три види рухів: електронний (рух електронів в області знаходження ядер), коливальний (коливання ядер відносно їх положень рівноваги) і обертальне (обертання окремих груп атомів і молекули як цілого у просторі).

Класифікацію спектрів можна здійснити за величинами енергії електронних рівнів та переходами між ними.

1. *Електронні рівні* пов'язані з рухом електронів. Переходи між електронними рівнями внутрішніх електронів (оболонки) з енергіями зв'язку рівним десяткам тисяч еВ дають рентгенівські спектри. У свою чергу, переходи між рівнями зовнішніх електронів (оболонки) в атомах і молекулах з енергіями зв'язку порядку декількох еВ дають спектри у видимій та ультрафіолетовій області.
2. *Коливальні рівні* молекул пов'язані з коливальними рухами ядер у молекулі при рівноважних положеннях. Частоти коливань лежать в діапазоні від 0.025 еВ до 0.5 еВ. Переходи між такими рівнями дають спектри в інфрачервоній області електромагнітного випромінювання.
3. *Обертальні рівні* молекул пов'язані з обертальним рухом. Зазвичай для розгляду обертального руху молекули використовують модель твердого тіла, у якій довжини зв'язку в молекулах розглядаються жорсткими та незмінними. Різниці енергій між обертальними рівнями становлять соті частки еВ для легких молекул і стотисячні еВ для важких молекул.
4. У молекулах також є розташовані дуже близько електронні рівні, пов'язані з наявністю у електрона спіну. Такі рівні називаються рівнями *тонкою структурою*, а їх енергія становить стотисячні частки еВ для легких атомів та десяті частки для важких атомів та молекул.

5. Виділяють також дуже близькі рівні енергії, пов'язані з наявністю у ядер спинів — *рівні надтонкої структури*. Різниці енергій цих рівнів становлять від десятимільйонних до сотисячних еВ.
6. У зовнішньому магнітному полі рівні енергії можуть розщеплюватися. Такі рівні (розщеплені) називаються *рівнями магнітної структури*. Розщеплюються електронні, обертальні рівні та рівні надтонкої структури. Розщеплення електронних рівнів дорівнює десятитисячних часток еВ, обертальних десятимільйонним часткам еВ. Розщеплення рівнів енергій у магнітному полі називають ефектом Зеємана для слабких магнітних полів та ефектом Пашена-Бака для сильних магнітних полів.
7. Розщеплюватись рівні можуть і в електричному полі. Такі розщеплені рівні називаються *рівнями електричної структури*. Розщеплюються електронні та обертальні рівні молекул, які мають дипольний електричний момент. Величина розщеплення електронних рівнів може становити десятитисячні та тисячні еВ, а обертальних мільйонні частки еВ. Розщеплення рівнів енергій у електричному полі називають ефектом Штарка.

Література

1. *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.
2. *Boys S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System* // *Proc. R. Soc.* — 1950. — T. A200 (1063). — С. 542—554. — DOI: [10.1098/rspa.1950.0036](https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036).
3. *Chemcraft: a graphical program for working with quantum chemistry computations*. — URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
4. *Chemical Physics*. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.chem-ph/recent>.
5. *Computational Physics*. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.comp-ph/recent>.
6. *Coosky A. Physical Chemistry: Quantum Chemistry and Molecular Interactions*. — Pearson, 2014. — 603 с. — ISBN 978-0321814166.
7. *Dolocan V. Evaluation of the Coulomb and exchange integrals for higher excited states of helium atom, taking into account the interaction between magnetic moments of the electrons*. — 2013. — eprint: [arXiv:1304.2988](https://arxiv.org/abs/1304.2988).
8. *Gaussian & GaussView Tutorial Videos*. — URL: <https://gaussian.com/videos/>.
9. *Handbook of Chemistry and Physics* / за ред. D. R. Lide. — 90-е вид. — CRC Press, 2009. — 2760 с.
10. *Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures*. — Wiley, 1957.
11. *Levine I. N. Quantum Chemistry*. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.
12. *Multiwfn: program for realizing electronic wavefunction analysis*. — URL: <http://sobereva.com/multiwfn/>.
13. *ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package*. — URL: https://kofo.mpg.de/media/2/D19114521/4329011608/orca_manual-opt.pdf.

14. *Roetti C., Clementi E.* Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to $Z = 54$ // J. Chem. Phys. — 1974. — Т. 60. — С. 4725—4729. — DOI: [10.1063/1.1680973](https://doi.org/10.1063/1.1680973).
15. *Slater J. C.* Atomic Shielding Constants // Phys. Rev. — 1930. — Т. 36. — С. 57—64. — DOI: [10.1103/PhysRev.36.57](https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57).
16. *Szabo A., Ostlund N.* Modern Quantum Chemistry: Intro to Advanced Electronic Structure Theory. — Dover, 1996. — 481 p.
17. *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.
18. *Вакарчук І. О.* Квантова механіка. — 4-е вид. — ЛНУ, 2012. — ISBN 978-966-613-921-7.
19. *Веселов М. Г.* Элементарная квантовая теория атомов и молекул. — М. : Физматлит, 1962. — 216 с.
20. *Гельман Г. Г.* Квантовая химия. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 533 с. — ISBN 978-5-94774-768-3.
21. *Дмитриев И. С.* Симметрия в мире молекул. — Л. : Химия, 1976. — 128 с.
22. *Дмитриев И. С.* Электрон глазами химика. — 2-е изд. — Л. : Химия, 1986. — 228 с.
23. *Дмитриев И. С., Семенов С. Г.* Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи. — М. : Атомиздат, 1980. — 160 с.
24. *Коулсон Ч.* Валентность. — М. : Мир, 1965. — 426 с.
25. *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.
26. *Паулинг Л.* Природа химической связи. — 2-е вид. — М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947.
27. *Пиментел Г., Спартли. Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М. : Мир, 1973. — 331 с.
28. *Поллинг Л.* Общая химия. — М. : Мир, 1974. — 846 с.
29. *Попл Д. А.* Квантово-химические модели // Усп. физ. наук. — 2002. — Т. 172, № 3. — С. 349. — DOI: [10.3367/UFNr.0172.200203f.0349](https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203f.0349).
30. *Слета Л. О., Иванов В. В.* Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.
31. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. — М. : Мир, 2001. — 519 с.

32. *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. — М. : Наука, 1980. — 656 с.
33. *Цирельсон В. Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 496 с. — ISBN 978-5-9963-0080-8.
34. *Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.* Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.
35. *Яцимирський В., Яцимирський А.* Квантова хімія. — К. : ВПЦ «Київський університет», 2009. — 479 с. — ISBN 978-966-439-160-0.

Пономаренко Сергій Миколайович

Квантова хімія та квантово-механічні обчислення

Конспект лекцій

Комп'ютерне верстання в системі \LaTeX 2 ϵ С. М. Пономаренко

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ДК № 5354 від 25.05.2017 р.
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056