

Модели, математика и понятие точности в квантовой химии

Л. А. Грибов

ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ ГРИБОВ — член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии РФ, заместитель директора Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: физическая теория строения и свойств сложных молекул (теория спектров и химических превращений), аналитическая химия, математическая химия и молекулярная информатика, экспертные системы.

119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095) 137-41-47, E-mail gribov@geokhi.ru

Введение

Цель этой статьи — обратить внимание на важные методические особенности, которые нужно учитывать при любых попытках воспользоваться результатами квантово-химических расчетов, выполняемых с помощью получающих все большее распространение высокосервисных программ для ПК [1–4]. Легкость задания исходных данных делает эти программы очень привлекательным инструментом для решения самых разнообразных проблем, создавая, однако, иллюзию простоты и отсутствия необходимости глубоко разбираться в тех приближениях и моделях, которые и составляют основу вычислительных алгоритмов. Опасность усугубляется и тем, что в большинстве руководств по квантовой химии и теории спектров [5–20] главное внимание обращается именно на математическую формулировку решения проблемы и не акцентируется достаточное внимание на базовых представлениях теории и методиках ее применения.

Парадокс состоит в том, что то, что казалось бы более сложным — математический аппарат — усваивается почему-то лучше, чем простые исходные положения, определяющие содержание различных моделей молекул, которые и используются в дальнейшем для расчетов тех или иных наблюдаемых величин. Автор утверждает это на основе не только сорокалетнего личного опыта преподавателя, но и на основе обсуждения такого парадокса с коллегами. Может быть, это происходит от психологического напряжения и, следовательно, усиления внимания, когда обучающийся видит формулы, концентрирующие громадную информацию, и расслабления, когда информация подается в словесном виде? Поэтому автор надеется, что широкий круг читателей журнала Менделеевского общества, особенно применяющих или собирающихся применять в своих работах расчетные методы, прочтут эту статью с пользой и интересом. Автор считает это совершенно необходимым, так как в публикациях в отечественных и зарубежных журналах совершенно необоснованные, но якобы прямо вытекающие из расчетов, утверждения встречаются очень часто.

Молекулярные модели и их особенности

Итак, обсудим на этой стадии важнейшую проблему, вынесенную в заголовок статьи. Начнем с напоминания о том, что все эксперименты (об этом в свое время настойчиво писал Н. Бор) являются классиче-

скими. Это надо понимать в том смысле, 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 определенную геометрическую фигуру, о дипольном моменте молекулы, о зарядах на атомах и распределении заряда и т.д. Все это — понятия классической физики.

Роль квантовой теории заключается в том, что она с помощью своего формализма позволяет эти классические характеристики вычислять. Известно, что в квантовой теории с экспериментом сопоставляются непосредственно операторы или волновые функции, а соответствующие матричные элементы. Поэтому все время происходит переход от квантовых представлений к классическим моделям и понятиям. Во многих случаях и вообще 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 сопоставить определенную стабильную геометрическую структуру, необходимо, чтобы существовала достаточно глубокая потенциальная яма. В квантовой химии именно установление геометрии молекулы и является, как правило, первой задачей исследователя.

Однажды автор присутствовал на докладе довольно известного специалиста в области расчетных методов. Во время доклада было заявлено, что современные методы квантовой химии позволяют вычислять длины химических связей с точностью до 10^{-3} Å.

Вот тут и возникает первый вопрос. 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 определенной 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 без всякого «люфта». Часто, однако, оказывается, что применяемый математический метод отсутствия «люфта» обеспечить не может. Тогда можно говорить о точности решения поставленной математической задачи и улучшать эту точность до бесконечности, если это желательно и если, например, сходимость итерационного процесса является абсолютной.

Иная ситуация возникает, если надо сравнить получаемый результат (изучаемое значение 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, все равно различные модели и природы не ликвидируешь! Поэтому, если под точностью вычислений понимать сравнение их результатов с экспериментом, то здесь, кроме собственно математических погрешностей, надо учитывать еще и неизбежное упрощение моделей. Именно об этом и пойдет речь ниже.

Само понятие точности «расплывается» и приобретает черты неопределенности, так как сравнение с экспериментом подразумевает наличие статистики, всегда образующей нечеткое множество.

Адиабатическое приближение

Все реализованные в распространенных комплексах программ вычислительные алгоритмы базируются на адиабатическом приближении. Обычно считают, что это приближение заключается в раздельном решении двух задач: 1) о состояниях электронов в поле неподвижных кулоновских центров (ядер); 2) о состояниях ядер в некотором пространстве с заданной потенциальной функцией. Вопрос об обоснованности такого подхода является совершенно принципиальным. К сожалению, в литературе с этим связано много путаницы. Поэтому полезно остановиться на этом вопросе подробнее.

Первая задача (назовем ее электронной) решается в системе обычных декартовых координат на основе фундаментальных (кулоновских) взаимодействий. При решении второй — используют разные системы координат (декартовы, естественные и др.). В потенциальной функции второй задачи фундаментальные взаимодействия в явном виде отсутствуют и заменяются разного рода параметрами: упругостями по закону Гука (в гармоническом приближении) и др.

Если меняются относительные расположения ядер, то собственные числа $E_{кэ}$ и $\psi_{эк}$ для электронной задачи будут параметрически зависеть от координат ядер. При этом к значениям собственных чисел (уровней энергии) чисто электронной задачи об электронах в поле неподвижных ядер добавляется как аддитивное слагаемое энергия кулоновского отталкивания ядер при выбранном относительном расположении их. Очевидно, что такая задача может быть математически поставлена и решена без каких-либо ограничений. Также независимо может быть сформулирована и решена задача о движениях ядер (или об их стационарных состояниях), если ввести какую-то зависящую от координат ядер потенциальную функцию.

Мы не касаемся сейчас вопроса о том, как математически обе эти задачи в общем случае решить, а лишь укажем на то, что это в принципе всегда воз-

можно. Проблема состоит в том, что потом с получаемыми решениями делать, преследуя конечную цель — сравнение с экспериментом?

Если с самого начала иметь в виду все же молекулу, в которой электроны и ядра составляют неразделимую систему, то надо сформулировать общее уравнение для совокупного состояния электронов и ядер. В этом случае независимое решение двух задач для обобщенной системы возможно только тогда, когда оператор (гамильтониан $\hat{H}_{эя}$) приводится к сумме операторов, каждый из которых зависит только от «своих» координат. Говорят, что в этом случае переменные разделяются. Такую процедуру (для оператора $\hat{H}_{эя}$) в общем случае осуществить вообще нельзя.

При корректном разделении переменных собственные числа общей задачи (значения уровней энергии) выражаются суммами энергий каждой частной задачи, а собственные функции общей задачи представляются произведениями соответствующих собственных функций. В этом случае (ограничимся двумя подсистемами) если, например, оператор

$$\hat{H}_{12} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \text{ то } \psi_{12} = \psi_1 \psi_2$$

Тогда $\hat{H}_{12} \psi_{12} = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi_1 \psi_2 = \psi_2 E_1 \psi_1 + \psi_1 E_2 \psi_2 = (E_1 + E_2) \psi_1 \psi_2 = E_{12} \psi_{12}$.

Считаем, что удовлетворяются уравнения

$$\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1 \text{ и } \hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2.$$

Выясним, может ли тот же самый прием быть применен и для общей электронно-ядерной задачи. Полный гамильтониан для электронно-ядерной задачи имеет вид:

$$\hat{H}_{эя} = \hat{T}_э + V_{ээ} + V_{эя} + V_{яя} + \hat{T}_я$$

Ничего не изменится, если записать

$$\begin{aligned} \hat{H}_{эя} &= \hat{T}_э + V_{ээ} + V_{эя} + V_{яя} - W + \hat{T}_я + W = \\ &= \hat{H}_э - W + \hat{H}_я \end{aligned}$$

Здесь символами $\hat{T}_э$ и $\hat{T}_я$ обозначены кинетические операторы, символами $V_{ээ}$ и др. потенциальные функции электрон-электронных и других взаимодействий, а символом W — потенциальная функция, выбранная при независимой постановке задачи о ядерных движениях.

Если также независимо решена задача о состояниях электронов в поле неподвижных ядер при разном расположении их, то должно быть

$$\begin{aligned} \hat{H}_э(Q) \psi_э &= (\hat{T}_э + V_{ээ} + V_{эя} + V_{яя}) \psi_э(Q) = \\ &= E_э(Q) \psi_э(Q) \end{aligned}$$

Ограничимся малыми отклонениями от выбранной начальной точки, принимая ее совпадающей с минимумом потенциала, выбранного при постановке задачи о состояниях ядер.

Тогда можно записать:

$$E_э(Q) = E_э(0) + \Delta E_э(Q)$$

$$\text{и } \psi_э(Q) = \psi_э(0) + \left(\frac{\partial \psi_э}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Символом Q обозначены координаты, описывающие расположение ядер друг относительно друга.

Рассмотрим действие оператора $\hat{H}_{эя}$ на произведение функций $\psi_э(Q)\psi_я(Q)$, полагая, что функция $\psi_я(Q)$ отвечает оператору $\hat{H}_я = \hat{T}_я + W_я$ и учитывая, что оператор $\hat{T}_э$ предусматривает дифференцирование только по координатам электронов:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{эя} [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] &= (\hat{T}_э - W + \hat{T}_я) [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] = \\ &= [E_э(0) + \Delta E_э(Q)] [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] - W [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] + \\ &\quad + \hat{T}_я [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] \end{aligned}$$

Видно, что выражение упрощается, если принять $W = \Delta E_э(Q)$.

Тогда

$$\hat{H}_{эя} [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] = [E_э(0) + E_я] [\psi_э(Q)\psi_я(Q)] + 2\psi'_э(Q)\psi'_я(Q)$$

Здесь $E_я$ относится уже к задаче о движении ядер с гамильтонианом $\hat{H}_я = \hat{T}_я + \Delta E_э(Q)$. Учтено, что

$$\hat{T}_я \psi_э(Q) = \hat{T}_я \left[\psi_э(0) + \left(\frac{\partial \psi_э}{\partial Q} \right)_0 Q \right] = 0$$

так как действие оператора $\hat{T}_я$ на функцию означает двойное дифференцирование по координатам Q относительного расположения ядер.

Видно, что функция $[\psi_э(Q)\psi_я(Q)]$ удовлетворяет уравнению Шредингера с гамильтонианом $H_{эя}$, но лишь с точностью до дополнительного слагаемого, содержащего первые производные от функций $\psi_э(Q)$ и $\psi_я(Q)$ по координатам Q .

Оказывается, однако, что это слагаемое не вносит вклада в значение средней энергии

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \int \psi_э \psi_я (\hat{H}_{эя} \psi_э \psi_я) dV_э dV_я = [E_э(0) + E_я] + \\ &\quad + 2 \int (\psi_э(Q) \psi'_я(Q) dV_э) \psi'_э \psi_я dV_я \end{aligned}$$

Считаем, как это обычно и бывает в квантовой химии, что функции $\psi_э$ и $\psi_я$ — действительны.

Для функций $\psi_э(Q)$ вне зависимости от Q имеет место нормировка $\int \psi_э^2(Q) = 1$, поэтому производная от этого интеграла по Q , равная

$$2 \int \psi_э(Q) \psi'_э(Q) dV_э = 0.$$

Таким образом, хотя сумма $E_{эя} = E_э(Q) + E_я$ и функция $\psi_э(Q)\psi_я(Q)$ не отвечают уравнению Шредингера с гамильтонианом $\hat{H}_{эя}$, однако среднюю энергию можно при сделанных выше оговорках принять равной $E_{эя} = E_э(0) + E_я$, т.е. отвечающей вполне определенному раздельному решению двух задач — электронной и ядерной. Этот вывод положен в основу всех квантово-химических расчетов.

Если $\psi_э(Q)$ зависит от Q лишь линейно, то функция $\Delta E_э(Q)$ должна иметь вид квадратичной формы, т.е. отвечать гармоническому потенциалу.

Все приведенные выше рассуждения показывают, что адиабатическое приближение не есть строгое, требующее разделения переменных, решение электронно-ядерной задачи, а некоторое, довольно близкое к желаемому, модельное представление.

Если перейти от операторной формулировки квантовой механики к матричной, то в адиабатическом приближении энергетическая матрица становится строго диагональной.

То же самое правило вычисления $E_{эя}$ и $\psi_{эя}$ используют и тогда, когда адиабатическое разделение задач уже некорректно, например при анализе ангармонических колебаний многоатомных молекул. Ясно, что в этом случае получается уже не точное, а еще более приближенное в математическом смысле выражение для \bar{H} . Как правило, однако, это не оговаривается.

Геометрия молекулы

Обычный путь решения электронной задачи является итерационным и начинается с задания начального приближения взаимного расположения ядер молекулы. Если это приближение выбрано удачно, то затем, если задача отвечает варианту достаточно устойчивой молекулы (иногда такие молекулы называются «жесткими»), выполняется «спуск ко дну потенциальной ямы», отвечающей основному энергетическому состоянию молекулы.

Эта процедура хорошо известна, и мы на ней останавливаться не будем. Соответствующая точке минимума геометрия молекулы и принимается в качестве равновесной. Положение этой точки не изменится, если принять во внимание и движения ядер, но будет оставаться в рамках адиабатического приближения. Напомним, что при этом описывающие состояния ядер собственные функции $\psi_я$ могут быть только гармоническими.

Наличие «потенциальной ямы» — необходимое условие представления о молекуле как устойчивой геометрической фигуре, для которой допустимы лишь колебания ядер.

Предположим, что точка минимума математически найдена совершенно точно, хотя не существует приема, который для сложной молекулы мог бы считаться абсолютно точным: все задачи решаются приближенным вариационным методом Ритца со всеми особенностями, присущими этому методу. Считаем, однако, что математическая погрешность пренебрежимо мала. Значит ли это, что мы нашли «точную геометрию»? Конечно, нет! Мы решили модельную задачу, и ниоткуда не следует, что модель должна идеально совпадать с экспериментом.

Известно, что все экспериментальные методы определения пространственных расположений ядер делятся на две группы: дифракционные и микроволновые (по наблюдению вращательных спектров). Методы эти косвенные. Для нахождения численных величин желаемых характеристик — длин связей, например, надо опять-таки пользоваться теми или иными моделями (дифракция на жесткой атомной решетке, например) и решить так называемые обратные задачи, всегда содержащие субъективные элементы. Весь опыт решения таких задач показывает, что в принципе лучше, чем с погрешностью до 10^{-2} Å, длину связи

найти нельзя. Для сложных молекул использование микроволновых спектров вообще нецелесообразно.

Из всего сказанного следует: если кто-либо утверждает, что ему удалось рассчитать длину связи с точностью до 10^{-3} Å (иногда доходят и до 10^{-4} Å!) и тем более использует для выводов об изменении характеров химических связей различия в длинах связей также на уровне 10^{-2} – 10^{-4} Å при введении, например, заместителей, то это свидетельствует лишь о полном непонимании таким автором фундаментальных основ той теории, которой он пользуется.

Другие характеристики

Рассмотрим еще один пример — вычисление дипольного момента молекулы для основного состояния. Обычно задача решается также в адиабатическом приближении. В этом приближении дипольный момент молекулы представляется в виде суммы электронного и ядерного моментов, вычисленных в точке минимума поверхности полной энергии для чисто электронной задачи. Это не составляет труда и не требует новых допущений. Казалось бы, положение даже лучше, чем в случае определения геометрических характеристик, так как, в отличие от «минимума ямы», не имеющего физического смысла и лишь позволяющего поставить задачи о дифракции или о положении линий в микроволновом спектре, «квантовый» дипольный момент адекватен «классическому» и в этом смысле может быть непосредственно сопоставлен с экспериментом. Еще раз напомним, что при описании любых экспериментов оперируют лишь «классическими» понятиями и наблюдаемыми величинами.

Не составит труда вычислить в том же приближении и статические поляризуемости молекул. Можно предположить, что вот на этом пути мы и получим метод проверки всех наших квантово-химических расчетов. Все было бы действительно так, если бы существовало хотя бы одно точное соотношение, связывающее с учетом всех факторов характеристики микрообъекта (молекула) с макро — в данном случае с диэлектрической проницаемостью. Именно эта последняя и измеряется сравнительно легко для любых систем просто по частоте колебаний подходящего колебательного контура и, как правило, используется для оценки дипольных моментов и поляризуемостей индивидуальных молекул. Переход от микроописания к макро (множеству объектов, да еще с учетом неизбежных межмолекулярных взаимодействий) составляет одну из сложнейших проблем в физике, часто до сих пор не разработанных.

Обратимся теперь к спектрам. Начнем с ИКС. Для того чтобы вычислять этот спектр, необходимо в качестве исходных величин ввести так называемые силовые постоянные, или, в математическом смысле, параметры кривизны, вычисляемой при решении чисто электронной задачи поверхности полной энергии в области ее минимума, т.е. точки, определяющей равновесную геометрию молекулы. Вот здесь и оказывается, что, как бы не совершенствовалась собственно математическая процедура решения электронной задачи, использование в дальнейшем найденных величин кривизны как параметров потенциальной функции в задаче о состояниях (колебаниях) ядер приводит к существенному (до 100 см^{-1} и более) завышению час-

тот колебаний по сравнению с результатом эксперимента. Приходится вводить так называемые масштабирующие множители (порядка $\sim 0,9$) или варьировать силовые постоянные, чтобы снизить значения частот и привести их в согласие с экспериментом. Никакого физического смысла эта операция не имеет, а лишь призвана подправить несогласие модели с природой. К счастью, оказывается, что такие множители приблизительно сохраняют свои значения при переносе отдельных атомных групп из одной молекулы в другую.

Можно показать, что главная причина отмеченного выше расхождения вычисленных и экспериментальных частот связаны как раз с адиабатическим приближением. Ситуация улучшается, если учесть взаимодействие электронных и ядерных состояний. Это, однако, сделать для многоатомных молекул очень непросто, и движение в таком направлении приводит к новым допущениям и трудностям, усилия по преодолению которых не компенсируются результатом. Еще хуже обстоит дело с расчетами интенсивности полос поглощения в ИКС. Здесь типичное расхождение с результатами эксперимента лежит в пределах 30–40%. Одна из причин этого — никогда не учитываемый фон, который связан с вкладом в общее поглощение лежащих в типичной ИК-области обертонов и составных колебаний, которых в сложных молекулах громадное число.

Несколько слов об электронных спектрах. Обычно задача о соответствующих уровнях энергии решается при стационарном расположении ядер, отвечающем равновесной геометрии. Получается набор уровней энергии, значения которых вообще не зависят от движения ядер — приближение Франка—Кондона. Эта модель более груба, чем модель, отвечающая адиабатическому подходу, при котором принимаются во внимание и движения ядер, пусть и малые по отношению к равновесным положениям. Если соответствующим образом усложнить модель, то получаются потенциальные поверхности не только для основного, но и для возбужденных электронных состояний. Тогда в качестве уровней энергии для возбужденных электронных состояний надо принять значения энергий в точках минимумов соответствующих поверхностей.

Теперь учтем, что положения минимумов «потенциальных ям» для основного и возбужденных состояний не будут совпадать. Поэтому точка минимума для основного состояния обязательно будет лежать на «спаде» ямы возбужденного состояния. Отсюда следует, что приближение Франка—Кондона всегда приведет к завышению частот, отвечающих положениям максимумов полос поглощения в теоретическом спектре поглощения или люминесценции по уравнению с адиабатическим приближением. Какова же будет величина завышения частот по сравнению с экспериментальными — априори определить вообще невозможно.

Конкретные расчеты показывают, что для сложных молекул расхождения не слишком велики, хотя и значительно превосходят погрешности собственного эксперимента. Может показаться, что положение исправится, если строго следовать адиабатическому приближению и честно учесть влияние движений ядер. Тогда, однако, для каждого электронно-возбужденного состояния надо вводить свою волновую функцию, не

совпадающую с функцией приближения Франка—Кондона и, как было показано выше, не отвечающую оператору $\hat{H}_{эя}$. Это приведет к нарушению требования ортогональности собственных функций и к резкому усложнению расчетов.

Ни в одной из распространенных программ не предусматривается расчет положения и интенсивностей линий колебательной структуры в электронных спектрах, хотя методы генерации и наблюдения таких спектров получают все большее распространение.

Химические превращения

Пока все время говорилось о свойствах изолированных молекул. Исследователя-химика в гораздо большей степени интересует ход химических реакций. При любой химической реакции не меняется исходный атомный состав. Кроме того, ясно, что, во-первых, для реакции необходимо, чтобы перед ее началом все атомы находились в пространстве достаточно малых размеров, во-вторых, что также в малом пространстве атомы будут находиться сразу после реакции и что, наконец, чтобы «перетасовать» атомы надо затратить энергию.

Отсюда следует модель, согласно которой совокупность атомов из одного энергетического состояния и области многомерного пространства (если атомов много) переходит в другую, послереакционную, область, преодолевая при этом некоторый потенциальный барьер. Хотя это и очень сложно, но можно предположить, что удалось найти потенциальную поверхность, отвечающую такой модели. Это, в принципе, реально, если решать многократно для разных относительных расположений ядер чисто электронную задачу.

Теперь учтем, что химическая реакция есть процесс, развивающийся во времени, и что для полного представления о ходе реакции вполне достаточно проследить только за движениями атомов. Одного задания потенциальной функции для описания процесса мало. Задачу о движении и состояниях атомов можно свести либо к квантовой, либо к классической. В последнем случае считаем атомы достаточно тяжелыми, чтобы квантовые свойства не проявлялись. И в том, и в другом случаях потенциальная функция остается неизменной.

При заданной потенциальной функции в классическом варианте вполне можно записать уравнение Лагранжа, но чтобы решить его и найти траектории движений атомов, надо задать начальные условия. Вот это-то сделать и нельзя из-за полного отсутствия какой-либо априорной определенности. При квантовом подходе не только сохраняется эта неопределенность, но и теряется само понятие траектории. Как в том, так и в другом случае возникают неясности с энергетическим барьером: в классическом варианте траектория движения в многомерном пространстве может при любой сообщаемой извне энергии не проходить через так называемую седловую точку (более того, это будет крайне редкой ситуацией), а в квантовом — возможны туннельные переходы под седловой точкой и значение энергии реакции становится «размазанным». Чтобы все же свести задачу к вполне определенной математической процедуре вводят дополнительное условие, с решением каких бы то ни было уравнений движения

не связанное. Принимается, что при реакции система от начального состояния, которое задается точкой в многомерном пространстве, переходит в конечное (в новую точку), двигаясь вдоль так называемой геодезической линии.

Известно, что в многомерном пространстве отрезок геодезической линии между двумя точками есть кратчайшее расстояние между ними. То есть считается: если реакция произойдет, то так, чтобы геометрическая перестройка атомов была наименьшей. Приемы нахождения геодезической линии (в теории реакций ее называют путем химической реакции) в математике хорошо разработаны, поэтому практическое решение такой задачи не вызывает особых трудностей. Геодезическая линия проходит, как правило, через седловую точку, на чем и основано введение понятия переходного состояния.

Казалось бы, проблема решается. Возникает, однако, принципиальный вопрос: с какими экспериментальными данными можно сопоставить результаты расчетов и, следовательно, установить ценность самой модели? Понятно, что проследить всю траекторию экспериментально никак нельзя, а тогда и неясно, что с рассчитанной кривой делать и имеет ли все это хоть какой-то физический смысл?

Бросается в глаза и то, что в модели нацело отсутствует понятие скорости реакции, т.е. как раз то, что химика чаще всего и интересует. По-видимому, именно этими сомнениями и объясняется тот факт, что химики не очень уж часто соответствующими вычислениями занимаются, хотя такие возможности и предусматриваются в некоторых довольно распространенных сервисных программах.

Ограничимся этими примерами.

Заключение

Приведенные выше примеры показывают, что типичные решаемые в квантовой теории молекул задачи в основном с математической точки зрения поставлены вполне определенно, но только для моделей. Модель же может очень сильно отличаться от природы.

Прочитав все изложенное выше, читатель может спросить: а зачем тогда вообще себя расчетами-то затруднять, если все равно с экспериментом результат часто не столь сопоставим?

Ответ очень простой.

В свое время появились законы Ньютона, уравнения движения и способы их решения. Все это не имело бы особенного практического значения, если бы, отталкиваясь от основ, не были бы созданы многочисленные методы приближенных расчетов машин и механизмов, которыми пользуются инженеры, проектируя автомобили, самолеты и вообще все то, без чего мы уже обойтись не можем!

Не трудно сообразить, что тот же путь предстоит пройти и науке о микромире. Все, что происходит сейчас, и есть движение по пути создания методов и подходов, отвечающих уровню инженерного проектирования.

Квантовая химия — наука совсем молодая, и хотя сейчас уже многое может быть использовано в практике, но реальным массовым инструментом ей еще только предстоит стать. При этом надо преодолеть своеобразную болезнь, которую иногда называют «ме-

ханикус». Это, когда исследователь не только не знает как решить свою задачу, но и как ее поставить, но твердо убежден, что все проблемы снимутся, если использовать суперкомпьютер!

Путь к «инженерному» уровню требует от тех, кто пытается достичь цели, отказа, если так можно сказать, от свойственного многим теоретикам «аналитического» способа мышления, пригодного лишь для изучения сильно упрощенных моделей, и перехода к такому способу мышления, когда объект с самого начала представляется во всей его сложности и задача не сводится к составлению и решению одного уравнения, а надо находить эффективные модели и вводить полуэмпирические параметры, создавать банки данных, развивать удобные для компьютеров расчетные алгоритмы и создавать мощное и разнообразное сервисное программное обеспечение.

Надо понять, что желаемый ответ получается не на основе лишь одного расчета, но на пути массовых компьютерных экспериментов, непосредственно сопровождающих реальные эксперименты от стадии планирования их постановки до интерпретации результатов и проектирования «молекулярных машин». Процесс этот уже начался, и надеемся, что он будет развиваться достаточно быстрыми темпами. От химиков-практиков требуется не только овладение простыми правилами ввода исходных данных в компьютеры, но и ясное понимание, что в результате соответствующих действий получится и как надо выданными компьютером данными для решения своей проблемы воспользоваться.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.cambridgesoft.com/products/family.cfm?FID=1>
2. <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/gaussian.en.html>;
<http://www.gaussian.com/>
3. <http://nmr.ioc.ac.ru/Staff/AnanikovVP/pcgms/plg-bnch.htm>

4. <http://www.hyper.com/>;
<http://www.hyper.com/products/Professional/index.htm>
5. Арабенко И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начало квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989, 303 с.
6. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969, 302 с.
7. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. В 2-х т. М.: Высшая школа, 1987, т. 1, 366 с.
8. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. В 2-х т. М.: Высшая школа, 1987, т. 2, 287 с.
9. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997, 470 с.
10. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, 590 с.
11. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979, 504 с.
12. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972, 380 с.
13. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979, 558 с.
14. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986, 246 с.
15. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965, 587 с.
16. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978, 662 с.
17. Современная квантовая химия. В 2 т. Под ред. Синаногу. М.: Мир, 1968, 318 с.
18. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 2001, 518 с.
19. Флайгер У. Структура и динамика молекул. В 2 т. М.: Мир, 1982, 407 с.
20. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985, 472 с.