

**ОСНОВИ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ
БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для студентів спеціальності 8.05170109
«Технології харчових продуктів
оздоровчого та профілактичного призначення»
денної форми навчання

Всі цитати, цифровий та фактичний
матеріал, бібліографічні відомості
перевірені. Написання одиниць
відповідає стандартам

Підпис(и) автора(ів) _____

«__» _____ 2012 р.

СХВАЛЕНО
на засіданні кафедри
технології оздоровчих
продуктів
Протокол №14
від 15.05.2012 р.

Основи комп'ютерної хімії біологічно активних речовин: конспект лекцій для студентів спеціальності 8.05170109 «Технології харчових продуктів оздоровчого та профілактичного призначення» денної форми навчання/ Укладачі: Н.О. Стеценко, Л.С. Дегтярьов, Н.Е. Фролова, В.Д. Іванова. – К. : НУХТ, 2012. – 87 с.

Рецензент: **О.М. Мірошников**, канд. хім. наук, професор

Укладачі: **Н.О. Стеценко**, канд. хім. наук
Л.С. Дегтярьов, д-р хім. наук
Н.Е.Фролова, канд. техн. наук
В.Д. Іванова, канд.біол. наук

Відповідальна за випуск **Н.О. Стеценко**, канд. хім. наук

Видання подається в авторській редакції

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Предмет комп'ютерної хімії, її закони і методи	6
1.1. Предмет, мета і завдання дисципліни	6
1.2. Сучасні методи комп'ютерної хімії	6
1.3. Програми, що реалізують сучасні методи комп'ютерної хімії	8
1.4. Одиниці вимірювань у комп'ютерній хімії	9
Висновки	9
Запитання і завдання для самоперевірки знань	10
РОЗДІЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНА МЕХАНІКА, ПРОСТОРОВА	10
БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ БІОМОЛЕКУЛ	
2.1. Особливості методу молекулярної механіки	10
2.2. Силowe поле молекулярної механіки	11
Висновки	16
Запитання і завдання для самоперевірки знань	16
РОЗДІЛ 3. ВІЗУАЛІЗАЦІЯ ПРОСТОРОВОЇ СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛ	17
ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ	
МОЛЕКУЛЯРНОЇ СИСТЕМИ	
3.1. Візуалізація просторової структури молекул	17
3.2. Визначення геометричних параметрів молекулярної моделі	19
3.3. Оптимізація геометрії молекулярної структури	20
3.4. Особливості різних алгоритмів оптимізації програми HyperChem	23
Висновки	24
Запитання і завдання для самоперевірки знань	24
РОЗДІЛ 4. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ	25
4.1. Експериментальні основи квантової теорії	25
4.2. Модель атома водню в наближенні Бора – Зоммерфельда	28
4.3. Рівняння Шредінгера	30
4.4. Приклади розв'язку рівняння Шредінгера	35
4.5. Співвідношення невизначеності	40
Висновки	41
Запитання і завдання для самоперевірки знань	42
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМІВ	42
5.1. Квантово-хімічна модель будови атома гідрогену	43
5.2. Квантові числа та енергетичні стани атома	47
5.3. Принцип Паулі	54
5.4. Електронна будова елементів Періодичної системи	55
5.5. Електронна будова і біогенні властивості елементів	56
Висновки	57
Запитання і завдання для самоперевірки знань	57

РОЗДІЛ 6. Деякі підсумки і основні постулати квантової теорії	58
Запитання і завдання для самоперевірки знань	60
РОЗДІЛ 7. Основні наближення квантової хімії	60
7.1. Наближення Борна – Оппенгеймера	61
7.2. Само–узгоджене поле Хартрі –Фока	61
7.3. Метод варіацій	63
7.4. Метод збурень	64
7.5. Метод валентних зв'язків	65
7.6. Метод молекулярних орбіталей	67
7.7. Спрямованість хімічного зв'язку та еквівалентні орбіталі	72
Висновки	74
Запитання і завдання для самоперевірки знань	75
РОЗДІЛ 8. ОБЧИСЛЮВАЛЬНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ	76
8.1. Узагальнений підхід, метод ab-initio	76
8.2. Електронна конфігурація і взаємодія конфігурацій	77
8.3 Напівемпіричні і емпіричні методи	79
8.4 Базис розрахунків	80
8.5. Наближення функціонала густини; дослідження властивостей біологічно активних сполук	81
Запитання і завдання для самоперевірки знань	81
РОЗДІЛ 9. ДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ БІОМОЛЕКУЛ	81
Запитання і завдання для самоперевірки знань	82
РОЗДІЛ 10. ВЛАСТИВОСТІ І РЕКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІОСИСТЕМ, ЇХ КОМП'ЮТЕРНІ МОДЕЛІ	83
Запитання і завдання для самоперевірки знань	84
ВИСНОВКИ	85
ЛІТЕРАТУРА	86

ВСТУП

Біологічно активні речовини є природними та необхідними компонентами харчових продуктів. Вивчення їх будови і властивостей – одна з основних і важливих складових, що дозволяє розробляти принципи раціонального харчування, конструювання нових харчових продуктів оздоровчого і профілактичного призначення і, взагалі, культуру харчування. Будова сполук, їх властивості і реакційна здатність визначають механізми перетворень, що відбуваються у технологічних процесах. Тому на сучасному етапі розвитку науки необхідно враховувати ці знання при створенні нових корисних фізіологічно функціональних інгредієнтів, розробці новітніх технологій харчових продуктів оздоровчої дії.

Курс комп'ютерної хімії становить важливу і необхідну складову навчання не тільки хіміків та біологів, а й технологів харчових виробництв, особливо тих, що будуть розробляти та реалізувати технології оздоровчих та профілактичних харчових продуктів, використовуючи при цьому біологічно активні речовини. Головними причинами поширення комп'ютерної хімії на суміжні науки виступають факти створення широко доступних методів розрахунку, бурхливий розвиток комп'ютерної техніки, а також існування та створення нових доступних банків комп'ютерних програм. Використання результатів розрахунків стало на наш час необхідною складовою не тільки наукової роботи, а й розробки нових технологій. Все вищезазначене визначає актуальність курсу «Основи комп'ютерної хімії біологічно активних речовин» для магістрантів спеціальності «Технології харчових продуктів оздоровчого та профілактичного призначення».

РОЗДІЛ 1. ПРЕДМЕТ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ, ЇЇ ЗАКОНИ І МЕТОДИ

1.1. Предмет, мета і завдання дисципліни

Предметом навчальної дисципліни є закони і методи комп'ютерної хімії, можливості і напрямки використання сучасних комп'ютерних програм для розв'язку задач, пов'язаних з розрахунком будови і властивостей біологічно активних сполук, їх реакційної здатності та енергетичних показників реакцій, тобто – теоретичний розв'язок певних проблем експериментальних наук.

Метою дисципліни є ознайомлення фахівців з харчових технологій з теоретичними положеннями молекулярної механіки, молекулярної динаміки та квантової хімії, з можливостями застосування сучасних комп'ютерних програм для вирішення різноманітних проблем технології, пов'язаних з хімічними перетвореннями, навчання студентів проводити розрахунки просторової будови біологічно активних речовин, їх енергетичних характеристик, прогнозувати реакційну здатність, аналізувати і оцінювати отримані результати.

Завдання дисципліни полягає у вивченні законів і методів комп'ютерної хімії, отриманні навичок використання сучасних комп'ютерних програм для розв'язку задач, пов'язаних з розрахунком будови і властивостей біологічно активних сполук та їх реакційної здатності.

Дисципліна «Основи комп'ютерної хімії біологічно активних речовин» належить до циклу спеціальних дисциплін і є обов'язковою у підготовці магістрів за спеціальністю «Технології харчових продуктів оздоровчого та профілактичного призначення». Вона ґрунтується на базі знань, отриманих при вивченні таких дисциплін як вища математика, інформатика, загальна хімія, органічна хімія, фізична хімія, фізика. Отримані знання мають використовуватися в науково-дослідній роботі студентів та при підготовці магістерських кваліфікаційних робіт.

1.2. Сучасні методи комп'ютерної хімії

Цікавість до використання математичних методів до розрахунків параметрів молекулярних структур, фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності хімічних сполук виникла практично одночасно з розвитком атомно-молекулярних уявлень в хімії. Але лише з розвитком квантової теорії можливість прогнозувати геометричну будову молекул та властивості речовин отримала справжнє наукове підґрунття. Розвиток обчислювальної техніки надзвичайно розширив можливості застосування квантової механіки в хімії. На межі теоретичної фізики, прикладної обчислювальної математики та хімії

виникла галузь знань під назвою квантова хімія. Комп'ютер став таким самим інструментом досліджень, як звичний хімічний чи фізичний експеримент.

На даному етапі розвитку галузь знань науки, яка отримала назву комп'ютерна хімія, не обмежується лише квантово-хімічними розрахунками і включає широке коло теоретичних методів, в тому числі різноманітні емпіричні та напівемпіричні методи розрахунку фізико-хімічних властивостей речовин, бази даних, чисельне моделювання статистичних характеристик і динаміки хімічних процесів. Найбільш теоретично розробленими з них є:

- візуалізація просторової будови молекул;
- прогнозування фізико-хімічних властивостей органічних сполук на основі їх хімічної будови та системи управління базами даних хімічних сполук;
- квантова хімія;
- методи розрахунку геометричної будови, статистичних характеристик та динаміки молекул, основані на класичній механіці: молекулярна механіка, молекулярна динаміка тощо.

Методи, на яких ґрунтуються дослідження будови і реакційної здатності біологічно активних сполук достатньо різноманітні. Вони, наприклад, пов'язані з використанням хроматографії, електронної, коливальної та магнітно-резонансної спектроскопії, електрохімії та інших експериментальних методів. Не менш інформативним і важливим для з'ясування нюансів будови і властивостей речовин є застосування результатів математичного аналізу, серед яких вагоме місце займають можливості, що надає комп'ютерна хімія.

В основі комп'ютерної хімії знаходяться три потужних комплекси методів: метод молекулярної механіки, молекулярної динаміки, а також квантової хімії. Методи молекулярної механіки і квантової хімії суттєво відрізняються між собою. Перший ґрунтується на законах пружності, які описують взаємодії, що призводять до поєднання атомів в молекулі, а другий – на електронно-ядерній будові атомів, тобто на кулонівських взаємодіях електронів і ядер. В основі молекулярної динаміки знаходяться закони класичної механіки. В квантової хімії модель молекули – це сукупність ядер і електронів, що підкоряється законам квантової механіки. У молекулярної механіки та сама молекула розглядається як сукупність атомів, взаємодія яких задається, як правило, за допомогою емпіричних потенціалів. Успіх чи невдача комп'ютерного експерименту визначаються не тільки і не стільки технічними можливостями комп'ютера та ефективністю алгоритму, скільки розумністю

моделі, що лежить в основі розрахункової схеми. Використання даних методів вимагає розуміння фундаментальних основ, на яких вони ґрунтуються.

Уже створені комплекси програм, які працюють і на суперкомп'ютерах, і на персональних комп'ютерах, за допомогою яких розрахунки поверхонь потенційної енергії стають рутинною операцією. Розрахунки геометричного будови і коливальних спектрів молекул активно проводяться експериментаторами, підтверджуючи результати вимірювань квантово-хімічним моделюванням.

1.3. Програми, що реалізують сучасні методи комп'ютерної хімії

Практична реалізація розглянутих методів запропонована в універсальних хімічних пакетах програмних засобів ChemOffice фірми CambridgeSoft Corporation та HyperChem фірми Hypercube Inc., які на сьогоднішній день є одними з найбільш популярних в багатьох хімічних лабораторіях різних країн світу.

Інтегрований програмний комплекс ChemOffice включає чотири спеціалізованих додатки:

- хімічний редактор CS ChemDraw, який є традиційним засобом редагування хімічних формул;
- спеціалізований редактор баз даних CS ChemFinder, призначений для створення редагування та управління базами даних хімічних сполук;
- програма CS Chem3D, призначена для візуалізації хімічних сполук, комп'ютерного моделювання і розрахунків;
- редактор таблиць CS Table Editor, призначений для перегляду та редагування табличних даних, що використовуються в пакеті CS Chem3D.

Спеціалізований програмний пакет HyperChem має всі засоби для створення та редагування двомірних та трьохмірних моделей молекул. Він суттєво перевершує пакет в плані наявності різних розрахункових методів комп'ютерної хімії. В стандартному варіанті програми Chem3D, що входить в комплект ChemOffice, реалізовані лише напівемпіричні методи квантово-хімічних розрахунків, а також методи молекулярної механіки і молекулярної динаміки. В пакеті HyperChem реалізовані всі сучасні методи комп'ютерної хімії, включаючи неемпіричні та напівемпіричні квантово-хімічні методи, молекулярна механіка, молекулярна динаміка, метод Монте-Карло. Причому для кожного метода є набір різних параметризацій, який дозволяє досліднику

варіювати вибір варіанта постановки задач залежно від мети досліджень та можливостей обчислювальної техніки.

1.4. Одиниці вимірювань у комп'ютерній хімії

В основу вимірювань у комп'ютерній хімії покладена Міжнародна система СІ. Довжини зв'язків у хімічних сполуках вимірюються у нанометрах або доволі часто в ангстремах ($\text{\AA}$):

$$1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}.$$

Для вимірювання значень енергії використовуються Джоулі (Дж), калорії (кал) та електрон-Вольти (еВ). Один еВ – це енергія, яку набуває електрон за умови прискорення його потенціалом в 1 Вольт.

$$1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

В розрахунку на один моль речовини, якщо врахувати число Авогадро, 1 еВ дорівнює:

$$1 \text{ еВ} = 96,533 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В області спектральних випромінювань для характеристики цих явищ використовують частоту (ν , Гц), довжину хвилі (λ , нм) і хвильове число $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (як правило, зворотні сантиметри – см^{-1}).

Висновки

1. Комп'ютерна хімія вивчає закони і методи комп'ютерної хімії, можливості і напрямки використання сучасних комп'ютерних програм для розв'язку задач, пов'язаних з розрахунком будови і властивостей біологічно активних сполук, їх реакційної здатності та енергетичних показників реакцій.

2. В основі комп'ютерної хімії знаходяться три потужних комплекси методів: метод молекулярної механіки, молекулярної динаміки, а також квантової хімії.

3. Практична реалізація даних методів запропонована в універсальних хімічних пакетах програмних засобів ChemOffice фірми CambridgeSoft Corporation та HyperChem фірми Hypercube Inc., які на сьогоднішній день є одними з найбільш популярних в багатьох хімічних лабораторіях різних країн світу.

4. Спеціалізований програмний пакет HyperChem має всі засоби для створення та редагування двохмірних та трьохмірних моделей молекул, а також характеризується наявністю різних розрахункових методів комп'ютерної хімії. Для кожного метода є набір різних параметризацій, який дозволяє досліднику варіювати вибір варіанта постановки задач залежно від мети досліджень та можливостей обчислювальної техніки.

5. В основу вимірювань у комп'ютерній хімії покладена Міжнародна система СІ.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. Охарактеризуйте предмет, мету і завдання дисципліни «Основи комп'ютерної хімії біологічно активних речовин».
2. Які основні напрями досліджень комп'ютерної хімії?
3. Назвіть основні методи комп'ютерної хімії.
4. Які взаємодії враховують методи комп'ютерної хімії?
5. Які програми реалізують сучасні методи комп'ютерної хімії?
6. В чому переваги пакету HyperChem порівняно з іншими програмами?
7. Які одиниці вимірювань використовуються в методах комп'ютерної хімії?

РОЗДІЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНА МЕХАНІКА, ПРОСТОРОВА БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ БІОМОЛЕКУЛ

2.1. Особливості методу молекулярної механіки

Поряд з експериментальними методами, а в багатьох випадках і спільно з ними, з метою вивчення просторової будови біологічно активних сполук використовуються розрахункові методи у тому числі і молекулярна механіка. Дані щодо будови, наприклад, ферментів достатньо важливі: саме просторове розташування атомів визначає селективність їх дії.

Основні ідеї методу молекулярної механіки були висловлені ще у 1930 р., але практичне застосування він набув лише у середині сорокових років ХХ століття завдяки роботам Уестхеймера і Мейера. Найбільшого поширення метод набув у вісімдесятих роках ХХ століття, коли були розроблені необхідні комп'ютери і відповідні програми.

Наближення молекулярної механіки відноситься до емпіричних методів розрахунку, але точність, якої він дозволяє досягнути, достатньо висока, вона практично збігається з точністю експериментальних вимірювань. Тому проведення таких розрахунків важливо для біологічно активних сполук, властивості та реакційна здатність яких суттєво залежить від просторової будови.

Молекулярна механіка являє собою сукупність методів апріорного визначення геометричної будови та енергії молекул на основі моделі, в якій (на відміну від методів квантової хімії) електрони системи явно не розглядаються. Поверхня потенціальної енергії, яка в квантово-хімічних моделях підлягає прямому розрахунку, тут апроксимується певними емпіричними функціями різного ступеня складності, що представляють собою, наприклад, суми парних потенціалів взаємодії атомів. Ці потенціальні функції, що визначають так зване силове поле молекули, містять деякі параметри, чисельне значення яких вибирається оптимальним чином так, щоб отримати узгодження розрахованих та експериментальних характеристик молекули. У простому випадку

параметрами є рівноважні міжядерні відстані (довжини зв'язків) і валентні кути, а також силові постійні, тобто коефіцієнти жорсткості пружних сил, що зв'язують пари атомів. Метод заснований на допущенні можливості перенесення цих параметрів з однієї молекули на іншу, тому чисельні значення параметрів, підібрані для деяких простих молекул, використовуються далі при прогнозуванні властивостей інших більш складних з'єднань.

Молекулярна механіка – емпіричний метод теоретичного дослідження будови і властивостей будь яких хімічних, у тому числі і біологічно активних сполук, до основи якого покладені тільки пружні взаємодії між атомами молекули.

Основою методу молекулярної механіки є поняття силового поля.

2.2. Силове поле молекулярної механіки

Силове поле молекули – це набір потенціальних функцій, що враховують всі пружні і кулонівські взаємодії, а також потенціали відштовхування, зумовлені силами Ван–дер–Ваальса.

Відстані між однаковими атомами, з яких побудована молекула, залишаються практично однаковими в різних молекулах за умови збереження природи зв'язку. Відстані певним чином впливають на енергетичний стан молекули, на її загальну енергію (E). Якщо прийняти до уваги, що атоми побудовані з електронів і ядер, то загальна енергія складається з кількох компонент, а саме енергії відштовхування ядер атомів ($E_{\text{яя}}$), кулонівського взаємного притягування ядер і електронів ($E_{\text{ея}}$) і відштовхування електронів ($E_{\text{ее}}$):

$$E = E_{\text{яя}} + E_{\text{ея}} + E_{\text{ее}}. \quad (2.1)$$

Розглянемо ефект впливу відстані між атомами на значення загальної енергії молекули на прикладі найпростішої молекули водню H_2 (рис. 2.1).

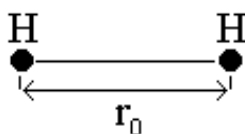


Рис. 2.1. Схематичне зображення молекули водню (r_0 – рівноважна відстань між атомами гідрогену).

Відстань між атомами гідрогену в молекулі у найбільш стабільному рівноважному (основному) стані дорівнює $r_0 = 0,07417$ нм. Загальна енергія молекули за такої умови мінімальна. Зміна відстані між атомами призводить до збільшення енергії молекули. При зменшенні відстані підвищується енергія відштовхування між протонами, що викликає швидке збільшення загальної енергії. Збільшенню відстані між атомами гідрогену протидіють електрон-електронні та електрон-ядерні взаємодії. Тому загальна енергія E в такому разі

знову також збільшується. На певній відстані між атомами молекула розривається, утворюються два окремі атоми. Загальна енергія в такому разі дорівнює сумі енергій окремих атомів і при подальшому збільшенні відстані не змінюється.

Енергія дисоціації (ΔE_D) – енергія, пов'язана з розривом молекули на атоми або іони. Її визначають як різницю між енергією основного стану молекули (E_0) і сумою енергій окремих атомів (E_1):

$$\Delta E_D = E_1 - E_0. \quad (2.2)$$

Для молекули водню енергія дисоціації дорівнює 4,4776 еВ (432,219 кДж·моль⁻¹).

У графічному вигляді зміни енергії молекули водню залежно від відстані між атомами гідрогену показані на рис. 2.2.

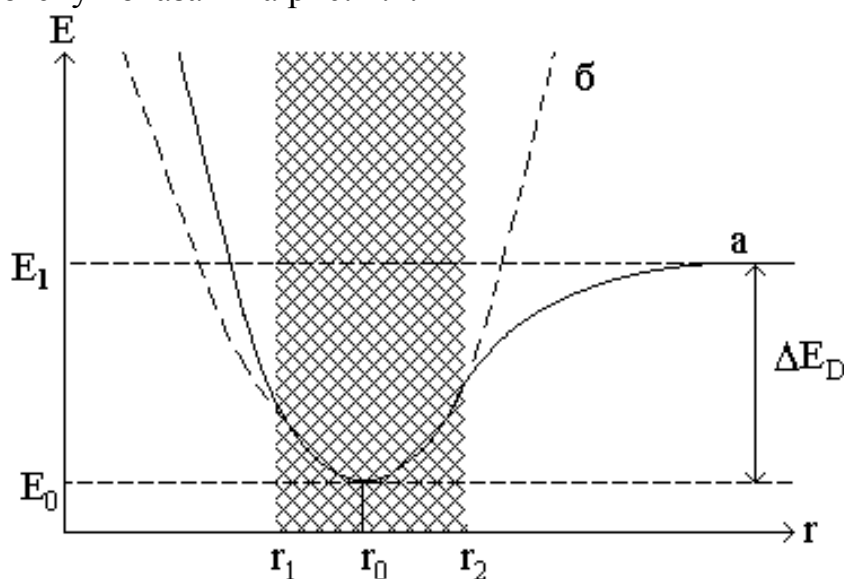


Рис. 2.2. Залежність загальної енергії (E) молекули від відстані між атомами (r): а – відповідно до потенціальної функції Морзе; б – відповідно до функції Гука; r_0 – рівноважна відстань, E_0 – відповідне мінімальне значення енергії. Відстань у межах від r_1 до r_2 відповідає області, в якій обидві функції збігаються.

Інтервал, у межах якого коливається довжина певного валентного зв'язку в різних сполуках досить вузький. Він не перевищує області, обмеженої координатами r_1 і r_2 (рис. 2.2). Тому для даної частини потенціальної функції значно зручніше використовувати для її розрахунків не функцію Морзе, а потенціал Гука (V):

$$V_{вз} = k_{вз} \frac{(r - r_0)^2}{2}, \quad (2.3)$$

де $V_{вз}$ – потенціальна функція, пов'язана з валентними зв'язками молекули; $k_{вз}$ – константа, що характеризує силу зв'язку (постійна пружності у законі Гука); r_0 – рівноважна відстань.

Проблеми щодо апроксимації валентних взаємодій іншою потенціальною функцією виникають у тому разі, якщо довжина зв'язку виходить за зазначені межі. Помилки, що виникають в такому разі, можуть бути компенсовані додатковими компонентами до загальної потенціальної функції. Така функціональна залежність входить складовою частиною до більш загальної функції, яка створює так зване силове поле молекули.

Природно, що силове поле не обмежується лише функцією, пов'язаною з валентними зв'язками ($V_{вз}$). Так, суттєву роль у визначенні, наприклад, енергії молекули води відіграє не тільки відстань між атомами оксигену та гідрогену (r_{OH}), а й валентний кут $H-O-H$ (Q , рис. 2.3).

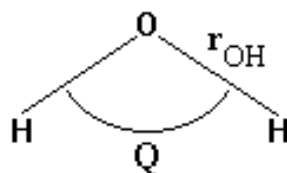


Рис. 2.3. Будова молекули води: r_{OH} – довжина валентного зв'язку між атомами оксигену та гідрогену, Q – величина валентного кута.

У математичних термінах потенціальна функція, що пов'язана з валентними кутами ($V_{вк}$), має такий вигляд:

$$V_{вк} = k_{вк} \frac{(Q - Q_0)^2}{2}, \quad (2.4)$$

де Q_0 – рівноважне значення кута; $k_{вк}$ – відповідна силова константа.

Для багатоатомних молекул до двох зазначених потенціалів ($V_{вз}$ і $V_{вк}$) необхідно додати потенціальну функцію, яка характеризує деформацію просторового (торсійного) кута (V_T):

$$V_T = \frac{V_0}{2} [1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)], \quad (2.5)$$

де V_0 і φ_0 – деякі постійні, V_0 пов'язане з енергетичним бар'єром переходу між станами, що відповідають різним торсійним кутам; φ_0 – фазовий кут; φ – торсійний кут, n – приймає значення від 1 до 6.

Дані функції утворюють так зване валентне силове поле, але лише їх недостатньо для проведення точних кількісних розрахунків. З метою підвищення відповідності результатів розрахунків експериментальним даним потрібно взяти до уваги також і не валентні взаємодії, що об'єднуються під

назвою сили Ван-дер-Ваальса ($V_{\text{ВдВ}}$), а також електростатичні взаємодії (V_e) між зарядженими частинками молекули (наприклад, у випадку цвітер-іонів для амінокислот).

Таким чином, загальне силове поле (V), що дає можливість провести розрахунок загальної потенціальної енергії молекули, являє собою таку суму:

$$V = V_{\text{вз}} + V_{\text{вк}} + V_{\text{т}} + V_{\text{ВдВ}} + V_e. \quad (2.6)$$

Зазначимо, що в сучасних програмах математичний вигляд потенціальних функцій дещо складніший у порівнянні з наведеним.

У зв'язку з тим, що в основу молекулярної механіки покладено закони класичної механіки, зазначене силове поле дає можливість визначити лише механічну модель молекули.

Завдання комп'ютерних програм, що реалізують метод молекулярної механіки, полягає у розрахунку енергетичних характеристик молекули та у знаходженні її найбільш **оптимальної геометричної будови** шляхом пошуку мінімального значення енергії залежно від координат атомів. Отримана за таких умов геометрична будова молекули має назву **оптимізована**. Оптимізована просторова будова молекули відповідає такому розташуванню її атомів, при якому спостерігається найменше значення загальної енергії.

Така будова адекватно відповідає експериментальним даним, отриманими, наприклад, методами структурного аналізу в тому числі і для достатньо складних молекул, таких як моно- і полісахариди, протеїни, ферменти тощо. Так, на рис. 2.4 наведена структурна формула нікотинаміду, а у табл. 2.1 порівнюються відстані і кути, знайдені експериментально за результатами дифракції електронів на кристалі та розраховані методом молекулярної механіки у параметризації Amber. Як свідчать дані табл. 2.1, розраховані величини добре відповідають експериментальним. Нікотинамід входить до складу багатьох біологічно активних сполук, наприклад вітамінів (B_2 , РР), ферментів (лактатдегідрогеназа) тощо.

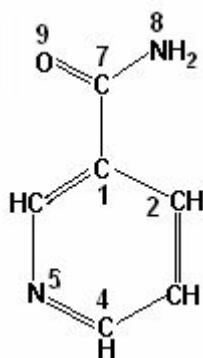


Рисунок 2.4. Структура молекули нікотинаміду (нумерація атомів відповідає табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Експериментальні та розраховані міжатомні відстані (нм)
і валентні кути (градуси) для нікотинамідү

<i>Зв'язок, кут</i>	<i>Експеримент</i>	<i>Розрахунок</i>
1–2	0,140	0,1416
5–6	0,136	0,1347
1–7	0,142	0,1416
∠ 1–2–3	122	121
∠ 8–7–9	118	118,5

Можливості, що надає метод молекулярної механіки при дослідженні біологічно активних сполук, досить широкі: вивчення просторової будови молекул, дослідження механізмів реакцій, взаємодії молекул між собою, в тому числі й з розчинником, наприклад з водою, вивчення енергетичних параметрів конформаційних і таутомерних переходів, теплоти утворення молекул тощо.

Теплота утворення молекули – це кількість тепла, яка необхідна для утворення даної молекули з атомів.

Конформації – це різне просторове положення атомів певної молекули, наприклад конформації „крісло”, або „ванна” щодо просторової будови глюкопіранози.

Таутомери – молекулярні ізомери даної сполуки, що відповідають різному розташуванню атомів гідрогену, наприклад кетонна і енольна будова спирту, гідроксильна група якого розташована поряд з подвійним зв'язком.

Важко переоцінити роль молекулярної механіки в сучасній хімічній практиці. Оскільки всі обчислювальні проблеми відносяться лише до добре розроблених процедур мінімізації, навіть на досить малопотужних персональних комп'ютерах можна аналізувати будову великих багатоатомних молекул за помірний час. Можливість побачити структуру молекули на екрані комп'ютера, розглянути її з різних сторін, перевірити певні припущення надає неоціненну допомогу в роботі. Молекулярна механіка відіграє роль молекулярного конструктора: для первинної оцінки будови молекули найчастіше простіше зібрати молекулу на комп'ютері, ніж витратити час на пошук необхідної інформації в довідковій літературі. При розрахунках молекулярної структури на більш високому рівні методами квантової хімії корисно використовувати координати ядер молекули, знайдені за допомогою молекулярної механіки, в якості початкового наближення. Для багатьох задач, наприклад для конформаційного аналізу, рівень моделювання методами молекулярної механіки виявляється цілком достатнім для якісних і навіть кількісних висновків.

Природно, що програми містять у собі певний комплект параметрів, пов'язаних з силовими та іншими константами, що входять до відповідних

рівнянь. В даний час в науковій літературі відомо кілька таких комплектів параметрів: MM2, MM3, AMBER, OPLS, BIO тощо. У вхідному завданні до виконання програми необхідно задати початкову просторову будову молекули, вказати природу атомів та валентні зв'язки між ними.

Одним з програмних комплексів, що дає можливість проводити дослідження просторової будови біологічно активних сполук та їх властивостей є програма HyperChem. Дана програма доступна у використанні, має зручний інтерфейс, дозволяє обмін інформацією з іншими програмами. Саме на використанні даної програми побудовані лабораторні роботи, що супроводжують даний теоретичний курс.

Висновки

1. Молекулярна механіка є потужним методом вивчення будови і властивостей будь-яких хімічних сполук, у тому числі і біологічно активних речовин.

2. Переваги використання даного методу у порівнянні з іншими полягають у відносній простоті розрахунків. Саме цей чинник зумовлює незначні витрати роботи обчислювальної техніки, що важливо за умови розрахунків біомолекул, до складу яких можуть входити тисячі атомів.

3. До основи метода молекулярної механіки покладені лише пружні взаємодії між атомами молекули. Основні математичні рівняння пов'язані з законом Гука. Це зумовлює необхідність введення ряду параметрів – констант пружності. Тому даний метод можна віднести до емпіричних.

4. У зв'язку з врахуванням тільки пружних взаємодій атомів в молекулі можливості метода дещо обмежені: надійність результатів розрахунків прямо пов'язана з величиною відхилення від рівноважних значень валентних відстаней і кутів. Результати надійні за умови невеликих відхилень від рівноважних.

5. Можливості метода у напрямі вивчення будови і властивостей біологічно активних речовин досить різноманітні: просторова будова молекул, реакційна здатність та енергетичні параметри молекул.

6. Кількість комп'ютерних програм, що реалізують метод, достатньо велика. Наприклад, у банку обміну комп'ютерних програм університету штату Індіана їх декілька тисяч (Quantum Chemistry Program Exchange, QCPE).

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. Охарактеризуйте особливості методу молекулярної механіки.
2. З яких енергетичних частин складається загальна енергія зв'язку атомів в молекулі (враховуючи електрон-ядерну будову речовини)?
3. Який вигляд має залежність загальної енергії молекули від відстані між атомами? Чому при відхиленні від рівноважної відстані між атомами загальна енергія зростає? Що називається енергією дисоціації?

4. На якому фізичному законі ґрунтується метод молекулярної механіки? Які взаємодії між атомами враховуються в даному методі?

5. Наведіть вигляд потенціальних функцій, що пов'язані з валентними зв'язками, валентними кутами, торсійними кутами в методі молекулярної механіки.

6. Як визначають загальне силове поле (V), що дає можливість провести розрахунок загальної потенціальної енергії молекули в методі молекулярної механіки?

7. Що таке параметри в методі молекулярної механіки, для чого вони потрібні?

8. Що таке оптимізована просторова будова біологічно активної речовини?

РОЗДІЛ 3. ВІЗУАЛІЗАЦІЯ ПРОСТОРОВОЇ СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛ. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ СИСТЕМИ

3.1. Візуалізація просторової структури молекул

Одним з найважливіших елементів хімічного дослідження є аналіз геометричної структури сполук. Ця галузь науки отримала назву структурна хімія. Структурні формули відображають зв'язаність різних атомів в молекулі один з одним. Класичним прикладом двомірної структурної моделі є структурна формула бензолу: брутто-формула C_6H_6 не дозволяє передати взаємозв'язки між атомами карбону кільця, в зв'язку з чим виникає необхідність відображення структури у вигляді геометричного образу – задача візуалізації структури. Ще більш актуальною ця задача стає при вивченні стереоізомерів. Конформаційний аналіз сполук вимагає використання трьохмірних моделей молекул.

Розглянемо можливості популярного програмного пакета HyperChem, який дозволяє вирішувати завдання редагування структурних формул хімічних сполук та візуалізації.

Найпростішим способом створення молекулярної структури є побудова двохмірної структурної формули даної сполуки в будь-якому з хімічних редакторів, з яким HyperChem підтримує інтерфейс через буфер обміну Windows, та копіювання цієї формули в поле візуалізації. Зокрема, такий інтерфейс підтримується з редактором ChemDraw. Тому можна створити складну структуру в ChemDraw, а потім простим копіюванням перенести цю структуру в HyperChem. Вона автоматично перетвориться до трьохвимірного вигляду.

Деякі заготовки молекул (наприклад, амінокислоти, кристали, полімери) можна додавати з головного меню Databases (Бази даних). Крім того, каталог Samples (Приклади) вміщує велику кількість вже готових органічних та неорганічних з'єднань. Основним способом створення молекулярних структур в

HyperChem є вимальовування їх з найпростіших елементів або редагування заготовок з бази даних безпосередньо у вікні візуалізації.

Порядок створення нової трьохмірної моделі наступний. Спочатку в полі візуалізації з атомів, що складають скелет молекули (карбон, кисень, нітроген тощо), створюється двохмірна модель. При цьому можна не дуже хвилюватися про геометричну форму молекули, довжини зв'язків та валентні кути. Головне, щоб була відтворена правильна топологічна структура. Потім за допомогою пункту **Add H & Model Build** (Додати H і побудувати модель) головного меню **Build** (Побудова) відбувається перетворення даної структури в трьохмірну. В процесі перетворення програма автоматично додає до скелета необхідну кількість атомів гідрогену та встановлює загальноприйняті в хімії значення довжин зв'язків та валентних кутів між атомами.

Для створення атомів та зв'язків молекули використовується клавіша **Draw** (Малювання). Щоб створити новий атом, натискають цю клавішу і клікають мишкою в будь-якому місці поля візуалізації. Круг, що виникає в даній точці, буде символізувати положення нового атома. Робочим атомом в програмі встановлений карбон. Щоб змінити тип атома, необхідно двічі клацнути по кнопці **Draw**, після чого відкриється періодична таблиця елементів з кнопками для вибору атомів.

За допомогою кнопки **Properties** (Властивості) для вибраного атома можна відкрити довідкове вікно, в якому зібрана корисна інформація про відповідний елемент.

Для створення зв'язку необхідно провести лінію з натиснутою лівою клавішею мишки. Клік лівою клавішею мишки на вже створеному зв'язку збільшує його порядок (робить зв'язок подвійним, потрійним), а клік правою клавішею зменшує порядок зв'язку.

Створення ланцюга зв'язків виконується проведенням кількох послідовних ліній в необхідному напрямку. Невдало створені зв'язки або атоми видаляються кліком правої клавіші мишки.

Для нормалізації створеної структури та перетворення її на трьохмірну модель обирають пункт **Add H & Model Build** (Додати H і побудувати модель) з пункту головного меню **Build** (Побудова). Модель автоматично перетворюється у вікні візуалізації в просторову модель.

Вигляд представлення молекули на екрані можна змінювати шляхом встановлення потрібної опції в пункті меню **Display/Rendering** (Відображення/Візуалізація). Тут існує багатий вибір налаштувань, що дозволяє підібрати форму представлення моделі, яка б в найбільшій мірі відповідає задачам аналізу. Серед можливих методів відображення молекул є **Sticks** (Палички), **Balls** (Шари), **Balls&Cylinders** (Шари та циліндри), **Overlapping Spheres** (Сфери, які перекриваються), **Dots** (Точки) і **Sticks&Dots** (Палички і точки). Кожен з цих методів відображення має свої переваги, а також низку додаткових вкладок.

Для детального вивчення трьохвимірної моделі використовуються кнопки обертання та переміщення.

Rotate out-of-plane (Обертання поза площиною). Обертати можна як всю молекулу, так і окремі її елементи відносно виділених.

Rotate in-plane (Обертання в одній площині). Якщо попередньо виділити певний атом або зв'язок, то обертання буде відбуватися відносно них.

Translate (Переміщувати). Дозволяє переміщувати молекулу в площині екрану.

Z-Translate. Дозволяє переміщувати молекулу по осі Z, яка розташовується перпендикулярно до площини екрану.

Зміна масштабу відображення у вікні візуалізації проводиться за допомогою кнопки **Zoom**.

3.2. Визначення геометричних параметрів молекулярної моделі

Вимірювання фізичних характеристик молекулярних структур проводиться з використанням різних технік виділення. Шляхом виділення певних частин молекули можна вимірювати довжини зв'язків і кути, а також відображати характеристики атома, такі як заряди та X, Y, Z координати.

Атомні характеристики. Щоб отримати інформацію по характеристикам атомів, перш за все необхідно перевірити в меню **Select**, щоб пункт **Atoms** був вибраний, а **Multiple Selections** – ні. Далі потрібно вибрати кнопку **Selection tool** (Інструмент виділення) і обрати певний атом. Вибраний атом підсвічується кольором виділення, а характеристики атома з'являються в рядку стану (статусному рядку) під робочим екраном.

Рядок стану відображає атомний номер, тип атома, заряд для силового поля MM+ молекулярної механіки. Також відображаються X, Y, Z координати атома. Пункти меню **Build**, такі як **Set Atom Type**, **Set Charge**, **Constrain Geometry**, стають активними. Це дає можливість визначити параметри атома для молекулярної побудови, які потрібні користувачу. Щоб відмінити виділення, потрібно клацнути правою кнопкою миші на вільному полі робочого вікна.

Вимірювання довжин зв'язків. Якщо вибрати зв'язок, а не атом, то в рядку стану буде відображатися інформація про даний зв'язок. HyperChem має бібліотеку стандартних довжин зв'язків між атомами певного типу і гібридизації. Якщо відповідної довжини немає в бібліотеці, програма для молекулярної побудови використовує середнє значення з ковалентних радіусів двох атомів.

Щоб виміряти довжину зв'язку, необхідно клікнути або безпосередньо по зв'язку, або по двом сусіднім атомам. При цьому зв'язок виділяється, а його довжина відображається в рядку стану. При цьому в меню **Build** стає доступним пункт **Constrain Bond Length** (Встановити довжину зв'язку). При його виборі відкривається поле для вводу, в якому відображається поточна довжина зв'язку. Якщо змінити її значення і натиснути кнопку ОК, то буде отримане нове значення

відстані між атомами виділеного зв'язку. Одиниці вимірювання довжин зв'язків в програмі HyperChem – це ангстрєми ($\text{\AA}$).

Вимірювання валентних та просторових (торсійних) кутів. Щоб виміряти валентний кут між трьома суміжними атомами, необхідно або послідовно виділити два зв'язки, або три атоми, що утворюють валентний кут, або утримуючи натиснуту ліву кнопку миші, провести курсором між двома атомами, які з'єднані зі спільним третім атомом. Виділений атом буде підсвічуватися кольором виділення, а його величина з'явиться в рядку стану. Валентні кути, які встановлюються молекулярним добудовником програми, базуються на гібридизації і можуть бути тетрагональними (109°), тригональними (120°) та лінійними (180°). Коли вибрано і виділено валентний кут, пункт **Constrain Bond Angle** в меню **Build** стає активним, що дозволяє встановлювати нове значення валентного кута, потрібне користувачу. Для зміни значення валентного кута між трьома виділеними атомами вибирають пункт **Set Bond Angle** в пункті меню **Edit**. У вікні вводу, яке при цьому відкривається, встановлюють нове значення кута в градусах.

Виділення та редагування двогранних торсійних кутів проводиться аналогічним чином. В цьому випадку необхідно провести курсором миші з натиснутою лівою кнопкою між найближчими чотирма атомами. Для виділеного двогранного кута в рядку стану буде відображатися його поточне значення. Його можна змінювати, обираючи пункт **Set Bond Torsion** в пункті меню **Edit**, який при виділенні кута стає доступним.

Для вимірювання відстаней і кутів між валентно не зв'язаними атомами потрібно включити пункт **Multiple Selection** в пункті меню **Select**. При виділенні двох валентно не зв'язаних атомів в рядку стану автоматично буде наведено відстань між ними, при виділенні трьох атомів – значення кута, який вони утворюють (Improper angle), чотирьох – значення двогранного кута між ними (Improper Torsion angle).

3.3. Оптимізація геометрії молекулярної структури

Під оптимізацією геометрії розуміють пошук молекулярної структури, тобто координат атомів, при яких система має найменше значення енергії. Мета оптимізації геометрії, як правило, полягає в знаходженні найбільш стійких молекулярних структур. Крім того, оптимізація геометрії проводиться перед початком молекулярно-динамічних експериментів.

Поверхня потенціальної енергії багатоатомної моделі має, як правило, крім глобального мінімуму також велику кількість локальних мінімумів. Ітераційні алгоритми оптимізації, які використовуються в програмі HyperChem, не завжди дозволяють знаходити глобальний мінімум. Знайдений в результаті оптимізації екстремум може бути глобальним, а може бути і локальним мінімумом. Пошук екстремуму завжди закінчується мінімумом, найближчим до стартової конфігурації системи. Тому за необхідності знаходження глобального мінімуму, тобто найбільш стабільного стану молекулярної системи, необхідно проводити оптимізацію з різних

початкових точок, порівнюючи потім значення енергії в точках різних локальних екстремумів.

Перш за все на поверхнях потенційної енергії знаходять стаціонарні точки, тобто координати мінімумів, максимумів, сідлових точок. Для того, щоб можна було говорити про існування стабільної молекули або молекулярного комплексу, на потенційній поверхні основного електронного стану повинен бути мінімум, енергія якого менше енергії будь-якої сукупності фрагментів, на які можна розбити молекулу. Якщо цих мінімумів кілька, то для молекули можливо існування кількох ізомерів. Координати ядер, що відповідають точкам мінімумів, визначають рівноважні геометричні конфігурації, а енергії по відношенню до відповідних меж дисоціації на складові частини – енергії зв'язку хімічної системи. Знання положень і енергій сідлових точок необхідне для оцінок енергій активації при розгляді елементарних хімічних реакцій. Наявність мінімумів з енергією вище межі дисоціації вказує на можливість утворення інтермедіатів в системі реагуючих молекул. Розраховуючи різниці електронних енергій різних електронних станів для тих геометричних конфігурацій ядер, що відповідають точкам мінімумів, можна інтерпретувати або передбачати електронні спектри молекул.

Оскільки процедура оптимізації може займати значний час, доцільно починати пошук з точки, найближчої до очікуваного екстремуму. Цю точку можна знайти, проводячи попередній пошук за допомогою методу, менш надійного у порівнянні з обраним, але більш швидкодіючого. Наприклад, перед пошуком екстремуму квантово-хімічними методами часто доцільно оптимізувати молекулярну структуру за допомогою молекулярної механіки.

В межах обраного метода комп'ютерної хімії точність знаходження екстремуму залежить від використаного алгоритму оптимізації та прийнятого критерію закінчення пошуку. В HyperChem користувач може обрати один з кількох запропонованих варіантів алгоритмів оптимізації, а також встановити критерій закінчення пошуку:

- по величині норми вектора градієнта;
- по максимальному числу ітерацій (циклів).

Необхідно враховувати, що всі алгоритми оптимізації, які використовуються в програмі, належать до класу градієнтних методів оптимізації. Умовою закінчення пошуку в них є мінімальна величина градієнта функції відгуку, тобто знайдена в результаті критична точка може бути точкою екстремуму, а може бути і сідловою точкою. Тому після закінчення пошуку іноді потрібно провести додаткове дослідження, щоб встановити, що знайдена точка дійсно є точкою мінімуму цільової функції. Одним з варіантів такої перевірки є повторний запуск програми оптимізації з різних початкових конфігурацій молекулярної моделі.

В програмі HyperChem для оптимізації геометрії використовується пункт меню **Geometry Optimization** пункту меню **Compute**. При його активізації відкривається вкладка, вигляд якої дещо змінюється залежно від обраного в меню **Setup**

розрахункового метода комп'ютерної хімії. В лівій частині вкладки розташована група радіокнопок, шляхом вибору яких можна вибрати алгоритм оптимізації.

Доступними алгоритмами є:

Метод найшвидшого спуску (**Steepest Descent**);

Метод супряжених градієнтів Флетчера-Рівса (**Fletcher-Reeves Conjugate gradient method**);

Метод супряжених градієнтів Полака-Рибири (**Polac-Ribiere Conjugate gradient method**);

Метод прямування за власним вектором (**Eigenvector following**);

Блок-діагональний метод Ньютона-Рафсона (**Block-diagonal Newton-Raphson**).

В правій частині вкладки розташовані поля для завдання умови закінчення пошуку екстремуму. В якості умови закінчення пошуку можна вибрати:

- задане значення норми градієнта цільової функції (**RMS gradient**), для якої за згодою пропонується значення 0,1 ккал/(моль·А);
- максимальну кількість ітерацій (**maximum cycles**).

Нижче розташовані дві радіо кнопки **In vacuo** (В вакуумі) та **Periodic boundary condition** (Періодичні граничні умови). За згодою, встановлена опція **In vacuo**, що відповідає молекулярній структурі у вакуумі. Опція періодичних граничних умов використовується для аналізу структур в конденсованих середовищах, наприклад у воді. Вона стає активною тільки після того, як в пункті **Periodic Box** меню **Setup** встановлені параметри комірки періодичності. Комірка періодичності представляє собою куб заданих розмірів, в якому простір, вільний від досліджуваної молекулярної моделі, програма HyperChem автоматично заповнює молекулами води. Таким чином, використання комірки періодичності моделює поведінку молекулярної структури в водному розчині. На межах комірки для потенціалу взаємодії задаються періодичні граничні умови. В нижній частині вкладки оптимізації є поле, в якому можна визначити, через яку кількість ітерацій буде проводитись оновлення зображення моделі в робочому вікні програми (**Screen refresh period**). Якщо умови не визначені, то оновлення буде проводитись після кожної ітерації.

Після натискання кнопки ОК програма починає пошук екстремуму, в процесі якого в статусному рядку в нижній частині робочого вікна відображається поточне значення енергії, норми градієнта та номер ітерації. Успішне завершення пошуку підтверджується в статусному рядку повідомленням **Convergence=YES** (Збіжність досягнуто). Якщо пошук завершений по максимальному числу ітерацій, а не в результаті досягнення заданого значення норми градієнта, то буде видано повідомлення **Convergence=NO**. У робочому вікні після закінчення пошуку буде відображено стан моделі на момент останньої ітерації, а в статусному рядку – останнє значення енергії та градієнта.

Швидкість досягнення збіжності процесу оптимізації залежить від властивостей моделі та від обраного алгоритму. При невдалому виборі процес

руху до екстремуму може затягнутися або зациклитися. Перервати процес оптимізації можна, використавши пункт **Cancel** в меню програми.

3.4. Особливості різних алгоритмів оптимізації програми HyperChem

Метод найшвидшого спуску. Цей метод представляє собою градієнтний метод першого порядку. Це найпростіший з усіх градієнтних методів. Загальна послідовність дій в усіх методів даного класу полягає в наступному. Обирається початкова точка (конфігурація молекулярної системи). Визначається напрямок, в якому робиться крок шляхом зміни координат атомів. Після цього перевіряється умова закінчення пошуку. Якщо вона не виконана, то робляться наступні кроки, кожен раз корегується напрямок руху у відповідності до певних правил, які складають специфіку конкретного алгоритму. Пошук закінчується на кроці, при якому норма вектора градієнта функції стає менше значення, встановленого в якості критерію закінчення, або після досягнення заданої кількості кроків (ітерацій).

Метод найшвидшого спуску дає хороші результати, якщо початкова точка знаходиться досить далеко від точки екстремуму. В цьому випадку рух до оптимуму відбувається найшвидше. Поблизу від екстремуму, коли градієнт набуває малих значень, рух уповільнюється. Тому використання даного метода доцільно проводити на початкових стадіях пошуку. Для уточнення екстремуму поблизу критичної точки більш ефективними є методи другого порядку.

Принциповим недоліком метода найшвидшого спуску є його незадовільна робота для функцій, що мають «яри». Ця ситуація ілюструється схемою. Пошук починається в точці А. Рухаючись в напрямку найбільш швидкої зміни функції, поточна точка пошуку досягає дна «яру» В, де швидкість руху до оптимуму С різко уповільнюється, а при невдалому виборі кроку ітераційний процес може зациклитись.

Недоліки метода найшвидшого спуска, які пов'язані з поганою роботою для функцій з «ярами», в значній мірі виправляються при використанні багатокрокових методів, зокрема методів супряжених градієнтів.

Методи супряжених градієнтів. Методи супряжених градієнтів Флетчера-Рівса та Полака-Рибіри належать до двохкрокових градієнтних методів. Їх переваги полягають в тому, що при руху до екстремуму використовується інформація про поведінку функції не тільки на поточному кроці ітерації, але також і на попередньому. Ці методи, як і метод найшвидшого спуску, належать до методів першого порядку, оскільки в обох випадках вибір напрямку руху проводиться на основі перших похідних цільової функції.

Методи другого порядку. В методах другого порядку для визначення напрямку пошуку екстремуму використовують не перші, а другі похідні цільової функції. Це дозволяє суттєво збільшити швидкість руху до оптимуму поблизу точки екстремуму, коли перші похідні набувають невеликих значень і методи першого порядку стають неефективними.

Знання особливостей розглянутих алгоритмів дозволяє використовувати різні критерії закінчення пошуку і вибудовувати раціональну стратегію пошуку екстремуму в задачах, що потребують значних комп'ютерних ресурсів. Наприклад, при необхідності мінімізації енергії багатоатомної системи методом молекулярної механіки доцільно спочатку застосувати метод найшвидшого спуску і встановити в якості критерію закінчення пошуку задану кількість циклів. В залежності від розмірів системи і початкової конфігурації вона може коливатися від сотень до тисяч. Далі можна продовжити пошук методом супряжених градієнтів або методом Ньютона-Рафсона, встановивши в якості критерію закінчення пошуку задану величину норми градієнта.

Висновки

1. Одним з найважливіших елементів хімічного дослідження є аналіз геометричної структури сполук. Ця галузь науки отримала назву структурна хімія. Структурні формули відображають зв'язаність різних атомів в молекулі один з одним. Програмний пакет HyperChem дозволяє вирішувати завдання редагування структурних формул хімічних сполук та візуалізації.

2. Вимірювання фізичних характеристик молекулярних структур проводиться з використанням різних технік виділення. Шляхом виділення певних частин молекули можна вимірювати довжини зв'язків і кути, а також відображати характеристики атома, такі як заряди та X, Y, Z координати.

3. Під оптимізацією геометрії розуміють пошук молекулярної структури, тобто координат атомів, при яких система має найменше значення енергії. Мета оптимізації геометрії, як правило, полягає в знаходженні найбільш стійких молекулярних структур.

4. За згодою, розраховується молекулярна структура у вакуумі. Опція періодичних граничних умов використовується для аналізу структур в конденсованих середовищах, наприклад у воді. Використання комірки періодичності моделює поведінку молекулярної структури в водному розчині.

5. Швидкість досягнення збіжності процесу оптимізації залежить від властивостей моделі та від обраного алгоритму.

6. Знання особливостей алгоритмів оптимізації молекулярної структури дозволяє використовувати різні критерії закінчення пошуку і вибудовувати раціональну стратегію пошуку екстремуму в задачах, що потребують значних комп'ютерних ресурсів.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. Що відображає структурна формула молекули?
2. Яка послідовність дій в програмі HyperChem для побудови двохмірної та трьохмірної моделі молекулярної структури?
3. Які кнопки обертання та переміщення використовуються для детального вивчення трьохвимірної моделі?

4. Як отримати інформацію по характеристикам атомів моделі?
5. Як відбувається вимірювання довжин зв'язків молекулярних структур?
6. Як відбувається вимірювання валентних та просторових (торсійних) кутів побудованих моделей?
7. Що розуміють під оптимізацією геометрії молекулярної структури?
8. Яка мета оптимізації геометрії молекулярної структури?
9. Поясніть поняття глобального та локального мінімуму на поверхні потенціальної енергії багатоатомної моделі.
10. Від чого залежить точність знаходження оптимальної геометричної будови молекулярної моделі?
11. Які критерії закінчення пошуку загальної енергії молекулярної системи Вам відомі?
12. Як провести моделювання поведінки молекулярної структури в водному розчині, а не у вакуумі?
13. Охарактеризуйте особливості різних алгоритмів оптимізації програми HyperChem.
14. Наведіть раціональну стратегію пошуку загальної енергії системи та оптимальної геометрії шляхом використання різних алгоритмів оптимізації програми HyperChem.

РОЗДІЛ 4. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ

4.1. Експериментальні основи квантової теорії

На кінець XIX століття наука накопичила багато експериментальних даних та дала їм пояснення в межах класичної фізики. Так, на підставі законів Ньютона було описано руху молекул газу та створена відповідна кінетична теорія; вивчено траєкторії космічних тіл та об'єктів на Землі; з'ясовано, що аналогічним законам підкоряється і рух електрона. Але щодо світла, то результати дифракційних дослідів, виконаних ще у 1803 р. Юнгом, та дослідження Дж. К. Максвела (1864 р.) свідчили на користь його хвильової природи.

На початку двадцятого століття постали питання щодо створення моделі атома, яка поєднувала б негативно заряджений електрон та позитивне ядро, пояснила причини виникнення окремих (а не безперервних) смуг в спектрах поглинання речовин. Необхідно було дати інтерпретацію даним, що спостерігаються при випромінюванні так званого абсолютно чорного тіла, зміні питомої теплоємності твердих тіл при низьких температурах, пояснити причини виникнення рентгенівського випромінювання (зазначимо, вперше їх опис зроблено українським вченим Пулієм) та іншим. Зазначені експериментальні

дані здавалось би, повинні були б мати пояснення в межах існуючих уявлень, але фактично інтерпретовані не були.

З вивченням процесу випромінювання абсолютно чорного тіла історично пов'язано виникнення нового розділу науки - квантової механіки. Тому розглянемо дане явище більш детально.

Нагріте тіло, як відомо, випромінює тепло, яке має ту ж природу, що і світло, тобто – електромагнітні коливання. Для вивчення здатності будь-якого тіла випромінювати світло найбільш зручно використовувати абсолютно чорне тіло. Чому?

Припустимо, що на поверхню тіла падає потік світла. Частина його відбивається, а частина поглинається, причому, чим чорніше поверхня, тим більша частка світла поглинається. Нехай здатність тіла поглинати енергію (коефіцієнт поглинання) вимірюється в межах від 0 до 1. За такої умови здатність поглинати енергію абсолютно чорним тілом максимальна і дорівнює одиниці. З'ясовано, що відношення енергії, яка випромінюється (E_v) будь-яким тілом, до його коефіцієнту поглинання P (вона змінюється від одиниці до нуля) є сталою, яка не залежить від матеріалу тіла і є функцією тільки довжини хвилі і температури (закон випромінювання Кірхгофа):

$$\frac{E_v}{P} = k(\lambda, T). \quad (4.1.1)$$

Якщо маємо справу з абсолютно чорним тілом, де значення P максимальне ($P = 1$), то і кількість енергії, що випромінюється, згідно наведеного рівняння, також максимальна. Зазначені аргументи і дають відповідь на поставлене вище питання, тобто такий експеримент досить ефективний з огляду на процес випромінювання енергії.

Пристроєм, що є моделлю абсолютно чорного тіла, може бути замкнута піч, наприклад муфельна, з невеликим отвором, через який випромінюється енергія. Її температура може бути задана і підтримуватися сталою.

Якщо випромінювання такого джерела за допомогою системи призм розкласти на монохроматичні компоненти і спрямувати їх на відповідні термопари, то можна встановити їх температуру, тобто розрахувати енергію, що відповідає певній довжині хвилі. Такі досліди були проведені Люменом і Прингсгеймом на кінці XIX століття. Їх результати свідчать, що із збільшенням температури величина випромінюваної енергії також збільшується. Даний результат можна очікувати на підставі розгляду будови кристалічної ґратки тіла: з підвищенням температури збільшується амплітуда коливань атомів ґратки (модель класичного гармонічного осцилятора). Зазначений дослід пояснює зміни кольору металевого прута, що поступово нагрівається: з підвищенням температури він стає спочатку темно-червоним, потім червоним, білим, яскраво білим. Тобто, довжина хвилі світла, що випромінюється, поступово зменшується: червоне світло має більшу довжину хвилі, біле – меншу. На підставі даної моделі здавалось би, що підвищення температури повинно

постійно збільшувати енергію i , відповідно, зменшувати довжину хвилі випромінюваного світла (рис. 4.1.1, крива **б**). Але експериментальні дані свідчать, що це не так – із зменшенням довжини хвилі енергія дійсно збільшується, але до певної величини, а потім починає зменшуватися (рис. 4.1.1, крива **а**).

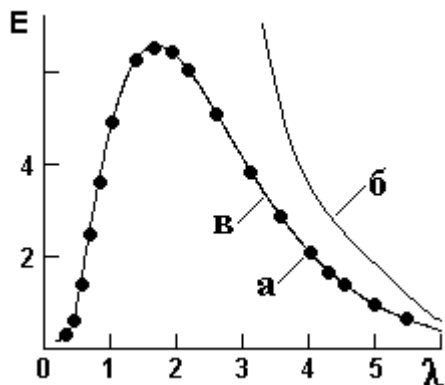


Рисунок 4.1.1. Залежність величини енергії E , що випромінюється абсолютно чорним тілом, від довжини хвилі (λ , мк), **а**(•) – експериментальні дані, **б** – результати розрахунків моделі гармонічного осцилятора, **в** – за моделлю Паулі.

Відмовившись від одного з основних принципів класичної теорії щодо безперервного поглинання і випромінювання енергії гармонічним осцилятором, Планк у 1901 році висловив припущення, що даний процес відбувається дискретно, деякими неподільними, постійними порціями, так званими «квантами» енергії (E), причому значення такого кванту зв'язано з відповідною частотою (ν) співвідношенням:

$$E = h \nu, \quad (4.1.2),$$

де E – квант енергії, h – коефіцієнт пропорційності (постійна Планка $h = 6.62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Реалізація даної ідеї в розрахунках для гармонічного осцилятора дозволила отримати результати, які повністю співпадають з експериментальними (рис. 4.1.1, крива **в**).

Дійсно, якщо енергетичні стани атомів кристалічної ґратки квантовані, то випромінювання і поглинання енергії повинно відбуватися певними порціями – квантами. Проміжкові стани у такому випадку не існують.

Пізніше А. Ейнштейн використав уявлення щодо кванта енергії для пояснення явища фотоефекту: випромінювання електронів з поверхні металу (фотоелектронів) під дією світла.

З точки зору дискретних енергетичних станів була розвинута теорія щодо залежності величини питомої теплоємності твердих тіл від температури (Ейнштейн, Дебай, 1907–1912 роки), дана класифікація спектральних ліній в спектрах поглинання водню (комбінаційний принцип Рідберга-Рітца, 1908 р.), з'ясовано, що при зіткненні електронів з атомами енергія електронів змінюється певними порціями (Франк та Герц, 1913 р).

Таким чином, в першій чверті XX століття наука прийшла до висновку, що ряд фізичних величин можуть приймати тільки дискретні значення. Було встановлено, що електрон має як властивості хвилі (дифракційні досліди Юнга), що визначаються довжиною хвилі (λ) і частотою (ν) коливань, так і властивості частинки (фотоефект), тобто об'єкту, що можна локалізувати в просторі та часі, і характеризувати імпульсом (p), масою (m) та швидкістю (v):

$$p = m v. \quad (4.1.3).$$

Останній висновок щодо подвійної природи об'єктів мікросвіту було підсилено де Бройлем, який встановив зв'язок між довжиною хвилі (λ) світла та імпульсом частинки (p), що відповідає даному хвильовому процесу:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (4.1.4).$$

Тобто, матерія всесвіту побудована з окремих частинок, енергія яких приймає тільки певні дискретні значення, а їх поведінка може бути водночас описана законами класичної механіки Ньютона і оптики. Зазначені ідеї створили основу концепції так званої старої квантової механіки, в термінах якої розглянемо будову атома водню.

4.2. Модель атома водню в наближенні Бора – Зоммерфельда

Планетарна модель будови атома була запропонована Резерфордом ще у 1911 році. Вона логічно випливала із багатьох накопичених на той час експериментальних даних. Дійсно, припустимо, що в центрі атома розташовано важке ядро, навколо якого із швидкістю v обертається більш легкий електрон. Між ядром і електроном виникають дві протилежно спрямовані сили:

відцентрова ($F_v = \frac{mv^2}{r}$), напрям якої співпадає з радіусом і спрямований від ядра, і кулонівська ($F_k = \frac{e^2}{r^2}$), що діє в протилежному напрямку. Природно, що умовою стабільності траєкторії руху електрона є взаємна компенсація даних сил:

$$F_v = F_k, \quad (4.2.1)$$

або

$$m v^2 = \frac{e^2}{r}, \quad (4.2.2)$$

де m – маса, e – заряд, v – швидкість руху електрона, r – радіус орбіти.

Загальна енергія (E), що складається із суми кінетичної та потенціальної енергії, для даного випадку дорівнює:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r}. \quad (4.2.3)$$

Результат комбінації співвідношень 4.2.2 і 4.2.3 дозволяє отримати для значення енергії наступне:

$$E = - \frac{e^2}{2r}. \quad (4.2.4)$$

Тобто, енергія може приймати будь-які значення, в тому числі і безперервні, в залежності тільки від значення радіуса. Даний результат не відповідає експериментальним фактам, згідно з якими енергія повинна приймати тільки дискретні значення. Тому наступний крок було зроблено Н.Бором, який у 1912 році висунув три важливих постулати:

- 1) момент кількості руху електрона (добуток mvr) квантується з кратністю $\frac{h}{2\pi}$ ($mvr = n \frac{h}{2\pi}$, $n = 1, 2, 3$ і т.д.);
- 2) стан атома характеризується набором дискретних значень енергії;
- 3) перехід електрону від одного енергетичного стану до іншого пов'язаний або з поглинанням, або випромінюванням енергії ΔE , причому $\Delta E = h\nu$ (див. рівняння 4.1.2). Після підстановки значення швидкості, що впливає із квантових станів моменту кількості руху електрону 4.2.2, отримаємо наступне співвідношення для радіусу:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m e^2}. \quad (4.2.5)$$

Підстановка радіусу до виразу 4.2.4 дозволить знайти значення енергії:

$$E = - Z \frac{2 \pi^2 m e^4}{n^2 h^2}, \quad (4.2.6)$$

де Z – заряд ядра (або номер атома), n – квантове число, що визначає значення енергії. За даними умовами, дійсно, енергія може приймати тільки певні квантові значення, які обернено пропорційні величині квадрата квантового числа n . Зазначимо, що за нуль на шкалі відліку енергії прийнято значення енергії атома, один з електронів якого знаходиться від нього на нескінченній відстані і практично з ним не взаємодіє.

Розраховані на підставі виразу 4.2.6 величини енергії електронних переходів добре співпадають з експериментальними даними для атома гідрогену ($Z = 1$). Так, енергія переходу (ΔE) від стану E_{n_1} , що відповідає квантовому числу n_1 , до стану з квантовим числом n_2 (E_{n_2}) дорівнює:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = K \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (4.2.7)$$

де K – стала, що дорівнює $2 \frac{m e^4}{h^2}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Знайдене рівняння 4.2.7

співпадає зі співвідношенням, отриманим для атома гідрогену емпіричним шляхом – комбінаційний принцип Рідберга:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (4.2.8)$$

де $\bar{\nu}$ – хвильове число, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, λ – довжина хвилі, n_1 і n_2 – квантові числа,

R – постійна Рідберга.

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c}, \quad (4.2.9)$$

де c – швидкість світла. Постійна Рідберга для атома гідрогену дорівнює $R = 109677.576 \text{ см}^{-1}$. Пізніше Зоммерфельд удосконалив дану модель, прийнявши до уваги той факт, що маса електрона залежить від швидкості світла, а траєкторія його руху може мати еліптичний вигляд.

Проте, швидко було з'ясовано, що дана теорія має ряд суттєвих недоліків. Так, було не зрозумілим, чому електрон весь час залишається на орбіті, а не поступово падає на ядро, випромінюючи протягом цього процесу енергію. Не було можливим дати пояснення зміни інтенсивності ліній в спектрах поглинання атома гідрогену, явища дисперсії світла, подвійної природи світла (хвиля і частинка), тощо.

Все це дало початок створенню нової, сучасної квантової теорії (двадцять років минулого століття), в основі якої знаходиться хвильове рівняння Шредінгера. До даного рівняння можна прийти двома шляхами: найбільш простий, підхід Шредінгера, ґрунтується на припущенні, що рух електрона можна описати в термінах хвильового процесу, звідси і назва галузі науки – хвильова механіка. Другий, матричний варіант, пов'язаний з ім'ям Гейзенберга. Пізніше, Дірак і Нейман на більш загальному фундаменті сформулювали основні концепції квантової механіки і показали, що обидва шляхи (Шредінгера та Гейзенберга) являють собою часткові випадки загальної теорії. Перейдемо до розгляду цієї теорії в термінах хвильової механіки.

4.3. Рівняння Шредінгера

Головне рівняння квантової хімії, як, наприклад, і постулати термодинаміки, неможливо вивести з більш загальних фізичних принципів. Але рівняння Шредінгера можна отримати на підставі класичного співвідношення для енергії за допомогою певної послідовності дій. Єдиним критерієм його є відповідність експерименту розрахованих за допомогою даного рівняння даних.

Надамо частинці, об'єм якої нас не цікавить, назву матеріальна точка. Припустимо, що матеріальна точка має масу m та рухається у просторі з постійною швидкістю v , її кінетична енергія T дорівнює:

$$T = \frac{mv^2}{2}, \quad (4.3.1)$$

а потенціальна енергія V має вигляд деякої функції, що залежить тільки від однієї координати x – $V(x)$. Загальна енергія (E), як відомо, дорівнює сумі кінетичної та потенціальної енергій:

$$E = T + V = \frac{mv^2}{2} + V(x). \quad (4.3.2)$$

Перепишемо дане рівняння, враховуючи вираз для імпульсу (p), що дорівнює, як відзначалося вище, добутку маси на швидкість 4.1.3:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (4.3.3)$$

Шредінгер припустив, що стан частинки визначається хвильовою функцією Ψ . Останню можна отримати шляхом розв'язку диференціального рівняння (4.2.3), в якому класичні співвідношення для кінетичної та потенціальної енергії замінено на відповідні лінійні оператори T і V . Після такої заміни отримаємо наступне рівняння:

$$(T + V)\Psi = E \Psi. \quad (4.3.4)$$

Оператором називають символ математичної дії, що перетворює одну функцію в іншу. Такою дією може бути множення будь-якої функції на сталу величину або іншу функцію, інтегрування, знаходження похідної і т.і. В загальному вигляді дію оператора можна позначити наступним рівнянням:

$$(\text{оператор})(\text{функція}) = (\text{нова функція}). \quad (4.3.5)$$

Наприклад, при дії оператора знаходження похідної $\frac{d}{dx}$ від функції $\varphi(x) = x^2$, отримаємо нову функцію:

$$\frac{d}{dx} \varphi(x) = \frac{d}{dx} x^2 = 2x. \quad (4.3.6)$$

Над операторами можна проводити алгебраїчні дії: додавання, віднімання, множення. Множення операторів означає їх послідовну дію на функцію. Але послідовність їх має важливе значення – перестановка операторів може привести до різних функцій. Наприклад, подіємо добутком двох операторів: знаходження похідної ($\frac{d}{dx}$) і квадратного кореня ($\sqrt{}$), на функцію $\varphi(x) = x^2$

$$\sqrt{} \frac{d}{dx} x^2 = \sqrt{2x}, \text{ але } \frac{d}{dx} \sqrt{} x^2 = 1.$$

Як бачимо, результати дії добутку операторів у даному випадку не співпадають. Якщо зміна послідовності дії операторів впливає на кінцевий результат, їх не можна переставляти (вони не комутують). Навпаки, оператори комутують за умови, що результат дії їх добутку на функцію не залежить від послідовності операторів.

Оператор називається лінійним, якщо його дія на суму двох функцій дорівнює сумі дії оператора на кожену функцію окремо. Так, оператор знаходження похідної ($\frac{d}{dx}$) від суми функцій $U(x)$ і $V(x)$ є лінійним:

$$\frac{d}{dx} [U(x) + V(x)] = \frac{d}{dx} U(x) + \frac{d}{dx} V(x). \quad (4.3.7)$$

Навпаки, оператор знаходження кореня від суми функцій не є лінійним:

$$\sqrt{U(x) + V(x)} = \sqrt{U(x) + V(x)} \neq \sqrt{U(x)} + \sqrt{V(x)}.$$

В деяких випадках дія оператора на функцію може привести до тієї ж функції, яка помножена на деяке число. Розглянемо, наприклад, дію оператора знаходження похідної від експоненти:

$$\frac{d}{dx} e^{\alpha x} = \alpha e^{\alpha x}. \quad (4.3.8)$$

Отримана та ж сама функція помножена на константу - α . За цією умовою функція $e^{\alpha x}$ називається власною функцією оператора $\frac{d}{dx}$, а зазначена постійна α – його власним значенням. В таких випадках маємо важливе співвідношення:

$$(\text{оператор}) (\text{власна функція}) = (\text{власне значення}) (\text{та ж функція}). \quad (4.3.9)$$

Суму операторів, що знаходиться у дужках рівняння 4.3.4, можна позначити одним символом – $\mathbf{H}$. Він і має назву оператора Гамільтона (гамільтоніана), відповідно до класичної механіки, де одне із канонічних рівнянь має назву рівняння Гамільтона. Оператора Гамільтона є лінійним. В кінцевому вигляді рівняння Шредінгера можна записати:

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi. \quad (4.3.10)$$

В ньому $\mathbf{H}$ – є оператором, функція Ψ - власною функцією оператора $\mathbf{H}$, а величина енергії E – його власним значенням.

Функцію Ψ називають хвильовою, вона характеризує стан частинки і залежить від її координат. Розв'язати рівняння 4.3.10 означає знайти математичний вигляд цієї функції. Хвильова функція дозволяє визначити стан молекули, атома або будь-якої системи мікросвіту. Сама хвильова функція не має фізичної інтерпретації, вона притаманна тільки її квадрату. Фізичний зміст квадрату хвильової функції визначає ймовірність знаходження частинки у відповідному місці простору. Наприклад, вираз $\Psi^2 dx$ дає можливість визначити ймовірність знаходження частинки на координаті x в межах від x до $x + dx$. Природно, що інтеграл від такого виразу по всій координаті x :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x) dx = 1 \quad (4.3.11)$$

дорівнює одиниці, тому що частинка десь на координаті обов'язково повинна знаходитися. Якщо величина інтеграла 4.3.11 не дорівнює 1, а дорівнює іншому

числу, наприклад N , в такому випадку необхідно помножити інтеграл на $\frac{1}{N}$

(або функцію на $\frac{1}{\sqrt{N}}$): значення ймовірності не може бути більше одиниці.

Саме тому і необхідна дана дія. Величина $\frac{1}{\sqrt{N}}$ має назву нормуючого множника. В загальному випадку функція Ψ може бути комплексною (мати у своєму складі комплексні числа $i = \sqrt{-1}$), тому вираз 4.3.11 необхідно переписати в наступному вигляді:

$$\int_0^{\infty} \Psi^* \Psi dx = \int_0^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (4.3.12),$$

де Ψ^* – означає функцію комплексно спряжену до Ψ . У цьому випадку добуток комплексної функції на її спряжену дає реальну функцію. Наприклад, маємо комплексну функцію $\alpha + i\beta$, комплексно спряжена їй $\alpha - i\beta$, а добуток $(\alpha + i\beta) \cdot (\alpha - i\beta) = \alpha^2 + \beta^2$. Остання – реальна функція.

Хвильова функція повинна відповідати певним вимогам, зумовленим значенням інтеграла 4.3.11, що обов'язково має бути позитивним числом. Якщо Ψ -функція має розрив, знайти число неможливо. Наприклад, функція $\psi(x) = \frac{1}{1+e^{\frac{1}{x-1}}}$ не задовольняє даним вимогам. Дійсно, в точці $x=1$ вона не

визначена і має, в залежності від того, з якої сторони підходити до цієї точки, дві межі – з лівої 1 , а з правої 0 . Тому хвильова функція повинна бути однозначною, неперервною та інтеграл від її квадрату мати кінцеве значення.

Згідно з припущенням Шредінгера, для переходу до квантової механіки необхідно координати та імпульси класичної механіки замінити на відповідні оператори. Гамільтоніан в рівнянні 4.3.10 повинен складатися із суми відповідних операторів для кінетичної та потенційної енергій. Так, вираз для кінетичної енергії класичної механіки залежить від квадрату імпульсу частинки p (співвідношення 4.3.3). Для переходу до квантової механіки необхідно вираз для імпульсу замінити на відповідний оператор. Як це зробити? Нагадаємо, що імпульс пов'язаний з довжиною хвилі співвідношенням де Бройля 4.1.4. Саме тому, згідно постулату Шредінгера, перехід до квантової механіки пов'язаний із заміною імпульсу, наприклад, по координаті x (p_x) на вираз:

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}, \quad (4.3.13)$$

тобто, на похідну по координаті помножену на постійну $\frac{h}{2\pi i}$, або $\frac{\hbar}{i}$, $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$.

Відповідно для квадрату імпульсу отримаємо:

$$p_x^2 \rightarrow -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.3.14).$$

Вигляд функції для потенційної енергії за результатом переходу до операторної термінології не змінюється, тобто хвильову функцію в цьому

випадку необхідно просто помножити на математичний вираз для потенційної енергії.

Таким чином, оператор Гамільтона відносно координати x , має наступний вигляд:

$$H = -\frac{h^2}{8p_m^2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (4.3.15),$$

а відповідне диференціальне рівняння – рівняння Шредінгера:

$$\left[-\frac{h^2}{8p_m^2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi = E \Psi \quad (4.3.16),$$

або

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8p_m^2}{h^2} [E - V(x)] \Psi = 0. \quad (4.3.17).$$

Перехід до гамільтоніана в координатах x, y, z не складає труднощів. Дійсно, значення імпульсу по координатам $x - p_x, y - p_y$ та $z - p_z$ необхідно замінити на оператори:

$$p_x \rightarrow -\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}, p_y \rightarrow -\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dy}, p_z \rightarrow -\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dz}.$$

Рівняння 4.3.17 матиме наступний вигляд:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{d^2 \Psi}{dy^2} + \frac{d^2 \Psi}{dz^2} + \frac{8p_m^2}{h^2} [E - V(x,y,z)] \Psi = 0. \quad (4.3.18)$$

Вираз $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \equiv \Delta$ називається оператором Лапласа і

позначається символом Δ , іноді замість нього використовують векторний оператор ∇^2 , де значок ∇ називається "набла" (∇^2 – набла в квадраті).

Для рівняння Шредінгера отримаємо:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8p_m^2}{h^2} (E - V) \Psi = 0. \quad (4.3.19)$$

Зазначимо, що у загальному випадку не тільки імпульс, а й енергію в рівнянні 4.3.4 необхідно замінити на відповідний оператор:

$$E \rightarrow -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}. \quad (4.3.20)$$

За цією умови отримаємо для рівняння 4.3.10:

$$H\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (4.3.21)$$

Дане співвідношення називають залежним від часу рівнянням Шредінгера. Нами розглядаються лише стаціонарні стани квантових систем, що не залежать від часу (рівняння 4.3.19).

Розглянемо конкретні приклади розв'язку рівняння Шредінгера для деяких систем.

4.4. Приклади розв'язку рівняння Шредінгера

Вільна частинка. Частинка, що рухається без обмежень в будь-якому напрямку, має назву вільної. Припустимо що область такого руху визначається тільки координатою x , потенційна енергія стала і дорівнює нулю. За такими умовами рівняння (4.3.19) набуває наступного вигляду:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8p^2m}{h^2} E \Psi = 0. \quad (4.4.1),$$

або

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2 \Psi = 0, \quad \text{де } k^2 = \frac{8p^2m}{h^2} E. \quad (4.4.2)$$

Легко переконатися в тому, що розв'язком цього рівняння є тригонометричні функції – синус або косинус. Дійсно, для функції $\Psi = \sin kx$ отримаємо після підстановки до рівняння 4.4.2:

$$\frac{d^2\sin kx}{dx^2} + k^2 \sin kx = 0. \quad (4.4.3)$$

Нескладно впевнитися, що

$$\frac{d^2\sin kx}{dx^2} = k \frac{d\cos kx}{dx} = -k^2 \sin kx,$$

тобто:

$$-k^2 \sin kx + k^2 \sin kx = 0,$$

що і необхідно було довести. Те ж саме маємо і у випадку $\Psi = \cos kx$. У загальному вигляді результат розв'язку є лінійною комбінацією обох функцій:

$$\Psi = A \sin kx + B \cos kx, \quad (4.4.4)$$

де A та B – довільні коефіцієнти. Оскільки граничні умови в даному випадку не обумовлені, числа A , B та k можуть приймати будь-які значення. Енергія E , що пов'язана із значенням k^2 (співвідношення 4.4.2), також може приймати будь-які значення, у тому числі і безперервні, тобто не квантується. Інтеграл від квадрата хвильової функції 4.4.4 в межах від $+\infty$ до $-\infty$ не може бути визначеним.

Таким чином, для вільної частинки отримано, що її енергія не квантована, визначити місце знаходження частинки не можливо, вона є десь на координаті x .

Спробуємо ввести певні межі щодо руху частинки. У такому випадку вона вже не може розглядатися "вільною" – рух її обмежено.

Частинка у потенціальної ямі. Припустимо, що частинка може знаходитися лише на відрізку координати від $x = 0$ до $x = \ell$. За вказаними умовами функція Ψ , природно, обертається в нуль, якщо координата x приймає

значення, що виходять за межі зазначеного відрізка. Перевіримо ці умови: при $x=0$, $\Psi = A \sin k \cdot 0 + B \cos k \cdot 0 = 0$. Відомо, що $\sin 0$ дорівнює нулю, а $\cos 0$ – одиниці, тобто за умови $x = 0$ коефіцієнт B повинен дорівнювати нулю. Таким чином, з виразу 4.4.4 залишається тільки одна складова: $\Psi = A \sin k \cdot x$. За умови $x = \ell$ – $\Psi = A \sin k \ell$ і все це повинно дорівнювати нулю. Можна припустити, що $A = 0$. В такому випадку розв’язок втрачає фізичний зміст. Залишається припустити, що $\sin k \ell$ повинен дорівнювати нулю. Це можливо лише за умови, що $k \cdot \ell = n \pi$, де n – довільне ціле число, яке приймає значення 0, 1, 2, 3 і т.д. Після підстановки $k = \frac{n\pi}{\ell}$ отримаємо для хвильової функції

$$\Psi = A \sin \frac{n\pi}{\ell} \cdot x, \quad (4.4.5)$$

а для енергії

$$E = \frac{n^2 h^2}{8m\ell^2}. \quad (4.4.6)$$

Тобто, енергія, за умовами обмеженого руху частинки, може приймати не будь-які, як у випадку вільної частинки, а лише дискретні, квантовані значення.

Наприклад, при $n=1$: $E = \frac{h^2}{8m\ell^2}$,

при $n=2$: $E = \frac{4h^2}{8m\ell^2}$,

тощо. Величина характеристичного числа n не може дорівнювати нулю, тому що розв’язок в цьому випадку втрачає фізичний зміст. Нескладно також показати, що нормуючий множник (A , див. вираз 4.3.11) для хвильової функції 4.4.5 дорівнює:

$$A^2 \int_0^{\ell} \sin^2 \frac{n\pi}{\ell} x dx = A^2 \frac{\ell}{2} = 1,$$

тобто

$$A = \sqrt{\frac{2}{\ell}}.$$

Остаточний вигляд даної функції наступний:

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \frac{n\pi}{\ell} \cdot x \quad (4.4.7)$$

Рівняння 4.4.7 характеризує рух частинки у потенціальній ямі довжиною ℓ , за умови, що потенціальна енергія (V) за межами даного відрізка дорівнює нескінченості. Прикладом такого явища може бути коливання натягнутої струни, або рідини в жолобі довжиною ℓ .

Коливання, що відповідають $n = 1$ мають назву основних коливань, за умовою $n = 2$ – першого обертона, $n = 3$ – другого обертона і т.д. Розгляд залежності значень хвильової функції та її квадрата (Ψ^2) від координати x (рис. 4.4.1) дає підстави стверджувати, що у випадку $n=1$ найбільша імовірність знаходження частинки на відрізку ℓ відповідає його центру, при $n = 2$, навпаки, імовірність знайти частинку в центрі дорівнює 0 – в цьому місці Ψ – функція змінює знак і виникає вузлова точка, зі збільшенням числа n кількість вузових точок також збільшується.

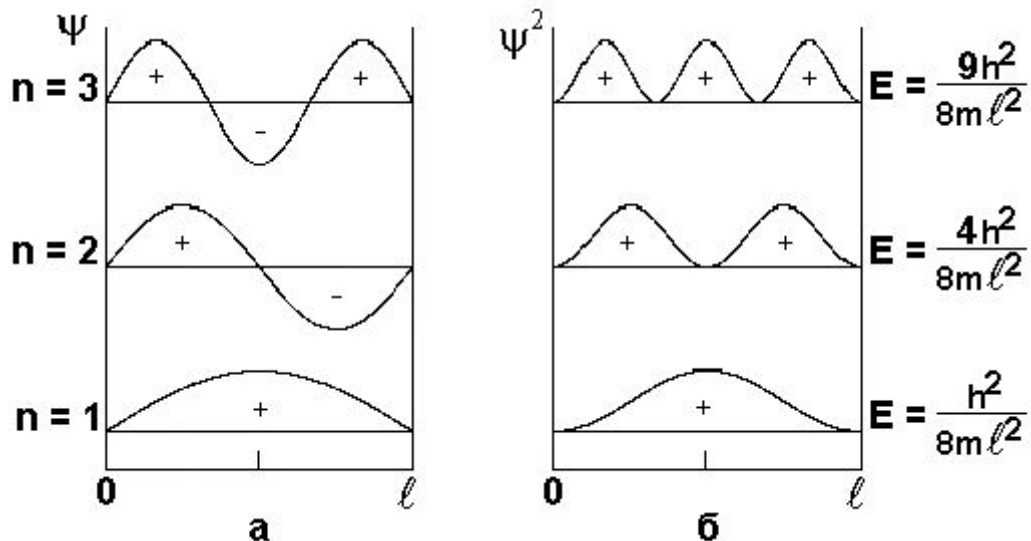


Рисунок 4.4.1. Залежність значень хвильової функцій (Ψ , частина а) та її квадрату (Ψ^2 , частина б) від координати x для квантових чисел n , що дорівнюють 1, 2 і 3; відповідні величини енергії (E).

Таким чином, число n є характеристичним квантовим числом, що визначає як вигляд хвильової функції, так і значення енергії.

Нагадаємо, що між тригонометричними та експоненціальними функціями існують важливі співвідношення (формули Ейлера):

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x ; e^{-ix} = \cos x - i \sin x ,$$

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \text{ та сума експонент щодо } \cos x. \quad (4.4.8)$$

На цій підставі хвильову функцію 4.4.7 можна переписати, враховуючи нормуючий множник, у наступному вигляді:

$$\Psi = \frac{1}{i\sqrt{2}\ell} \left[\exp\left(i\frac{n\pi}{\ell}x\right) - \exp\left(-i\frac{n\pi}{\ell}x\right) \right]. \quad (4.4.9)$$

Легко впевнитися в тому, що остання також є розв'язком диференціального рівняння 4.4.1. Обидві експоненціальні функції ($\exp\left(i\frac{n\pi}{\ell}x\right)$ і $\exp\left(-i\frac{n\pi}{\ell}x\right)$) є розв'язками рівняння 4.4.1.

$\exp(-i\frac{np}{\hbar}x))$ є водночас і власними функціями оператора імпульсу (p_x , співвідношення 4.3.13) з власними значеннями $\pm\frac{nh}{2\ell}$, або, після переходу до значення енергії ($k^2 = \frac{8p^2m}{h^2} E$, $k = \frac{np}{\hbar}$) отримаємо $\pm\sqrt{2mE}$, тобто, класичний вираз для імпульсу частинки – 4.1.3. Дійсно, після підстановки під знак кореня значення енергії ($E = \frac{p^2}{2m}$), отримаємо $\pm\sqrt{p^2}$. Якщо взяти до уваги співвідношення де Бройля між імпульсом і довжиною хвилі 4.1.4 знаходимо щодо довжини хвилі на відрізьку ℓ величину кратну числу n :

$$n\frac{\lambda}{2} = \ell. \quad (4.4.10).$$

Позитивне значення імпульсу ($+\sqrt{2mE}$) відповідає руху частинки праворуч по координаті x , а негативне – руху в зворотному напрямку.

Розглянемо таку частинку, як електрон (маса $m = 9.10953 \cdot 10^{-31}$ кг, радіус $r = 2.82 \cdot 10^{-15}$ м), який вільно рухається між точками, відстань між якими дорівнює радіусу Бора (відстань між протоном та електроном в атомі гідрогену $5.29177 \cdot 10^{-11}$ м). У такому випадку довжина хвилі де Бройля дорівнює подвійній відстані ℓ , тобто $10.58354 \cdot 10^{-11}$ м (це нескладно розрахувати, використавши формули 4.1.4 та 4.4.6 за умовою $n=1$ та значення імпульсу, що дорівнює $\sqrt{2mE}$). Довжина хвилі зеленого світла, для порівняння, дорівнює $5 \cdot 10^{-7}$ м.

Розглянемо інший приклад – кульку ртуті, яка важить 0.001 кг (радіус її дорівнює $2.6 \cdot 10^{-3}$ м, густина ртуті $d = 13.546 \cdot 10^3$ кг м⁻³) та рухається зі швидкістю 0.01 м·с⁻¹. В цьому випадку довжина хвилі де Бройля дорівнюватиме $6.6 \cdot 10^{-29}$ м – тобто, величині, що на двадцять шість порядків менша за розміри самої краплі. Тобто, для такої краплі хвильовий процес не має практичного значення.

Для краплі ртуті можливо одночасно чітко визначити її імпульс та координату (довжина хвилі, якщо порівнювати з радіусом краплі, практично дорівнює нулю), в той час, як у першому – цього зробити неможливо. Знайдемо середнє значення координати електрона і визначимо власне значення оператора координати x . У даному випадку математична дія, що відповідає оператору x , є множення на саму координату x , відповідне рівняння має наступний вигляд:

$$x \Psi = x \Psi \quad (4.4.11),$$

де x – власне значення оператора x . Для знаходження середнього значення координати ($\bar{x}$) помножимо рівняння 4.4.11 ліворуч на комплексно спряжену функцію Ψ^* , отримаємо наступне співвідношення: $\Psi^* x \Psi = x \Psi^* \Psi$, x – це власне значення, тобто деяке число. Знайдемо інтеграл від обох його частинок в межах від 0 до ℓ :

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\ell} x |\Psi|^2 dx}{\int_0^{\ell} |\Psi|^2 dx} \quad (4.4.12)$$

Для розрахунку значення $\bar{x}$ використаємо хвильову функцію у тригонометричному вигляді 4.4.7 (з експоненціальними функціями результат буде той самий), за умови $n = 1$:

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\ell} x \sin^2 \frac{\pi}{\ell} x dx}{\int_0^{\ell} \sin^2 \frac{\pi}{\ell} x dx} = \frac{\ell}{2} \quad (4.4.13)$$

Результат означає, що найбільша імовірність знаходження частинки на відрізку ℓ відповідає його центру (див. рис. 4.4.1, б).

Аналогічний розрахунок середнього значення імпульсу ($\bar{p}$). В цьому випадку рівняння 4.4.11 має наступний вигляд:

$$p_x \Psi = p_x \Psi \quad (4.4.14).$$

Тобто:

$$\bar{p} = \frac{\int_0^{\ell} \sin \frac{n\pi}{\ell} x \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \sin \frac{n\pi}{\ell} x dx}{\int_0^{\ell} \sin^2 \frac{n\pi}{\ell} x dx} = 0 \quad (4.4.15)$$

Результат співпадає з отриманим раніше. Дійсно, частинка з однаковим імпульсом рухається зліва направо ($p_+ = +\sqrt{2mE}$) та у зворотному напрямку ($p_- = -\sqrt{2mE}$), тому сумарний імпульс дорівнює нулю.

Тобто, результати розрахунків дозволили визначити положення електрону на відрізку від 0 до ℓ , але значення імпульсу повністю не визначено. Отримано цікавий результат: визначити одночасно значення імпульсу та координати, які в термінах класичної механіки необхідні для характеристики руху, у випадку частинки мікросвіту неможливо. Даний висновок має загальне, принципове значення, що суттєво відрізняє квантову механіку від класичної.

4.5. Співвідношення невизначеності

Розглянемо схему приладу, що дозволяє визначити одночасно імпульс та координати частинки (рис. 4.5.1).

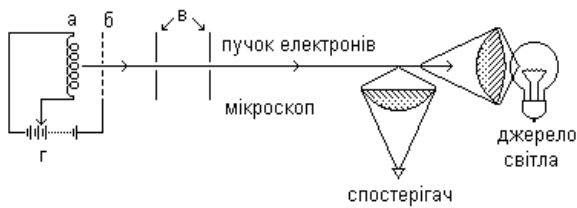


Рисунок 4.5.1. Схема приладу для вимірювання імпульсу та координати електрона (а – нитка розжарювання, б – сітка, в – щілини, г – батареї для прискорення електронів).

Пучок електронів прискорюється за допомогою різниці потенціалів між ниткою розжарювання (а) та сіткою (б). Різниця потенціалу та відстань між ними дозволяють точно визначити імпульс, який отримують електрони. Щілини (в) дають змогу отримати чітко обмежений пучок електронів. Координати електрона визначаються за допомогою мікроскопа з високою розрізнявальною здатністю: зіткнення електрона з фотоном джерела світла викликає спалах, який і фіксується мікроскопом. Це дозволяє визначити координати електрона. На перший погляд все досить просто, даний прилад дає змогу одночасно визначити як імпульс, так і координати електрона.

Але існує два обмеження в цьому досліді: перше викликано обмеженими властивостями оптичних приладів, а друге зумовлене ефектами, що виникають за рахунок взаємодії фотону з електроном. Щодо першого – точка, в якій відбувається зіткнення фотону та електрону, має деякий інтервал, зміщення, в межах якого не впливає на місце розташування точки відображення. Цей інтервал (Δx) залежить від довжини хвилі спалаху світла та відстані точки спалаху від поверхні лінзи. Друге обмеження пов'язане з тим, що фотон також характеризується деяким імпульсом. У зв'язку з цим за законом збереження енергії початковий імпульс електрону змінюється (так званий ефект Комптона). Таким чином, як значення координати, так і імпульсу мають певний інтервал невизначеності. Знайдемо математичний вираз щодо нього.

Середня величина імпульсу для частинки у потенціальній ямі (рівняння 4.4.15) дорівнює 0, але середнє значення його квадрату має величину $2mE$. Після підстановки до останньої значення енергії (рівняння 4.4.6) отримаємо

$p^2 = \frac{n^2 h^2}{4\ell^2}$, тобто імпульс, як зазначено вище, може приймати значення в межах від $+\frac{nh}{2\ell}$ до $-\frac{nh}{2\ell}$. У такому випадку невизначеність в його значенні (Δp) дорівнює інтервалу у вказаних межах:

$$\Delta p = \frac{nh}{\ell}. \quad (4.5.1)$$

Середнє значення координати $\bar{x} = \frac{\ell}{2}$ (рівняння 4.4.13), тобто невизначеність (Δx) величини координати співпадає з довжиною всього відрізка ℓ ($\Delta x = \ell$), після підстановки до 4.5.1 отримаємо $\Delta p = \frac{nh}{\Delta x}$, або при $n = 1$ маємо – $\Delta p \cdot \Delta x = h$. В загальному вигляді:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h \quad (4.5.2).$$

Дане співвідношення свідчить, що для мікрочастинок неможливо одночасно мати точні дані щодо значень імпульсу та координати. Чим з більшою точністю визначена координата (тобто, чим менша величина Δx), тим більша невизначеність в імпульсі частинки (більша помилка у імпульсі – Δp) і навпаки.

Вище встановлено, що енергія частинки $E = \frac{p^2}{2m}$. В такому випадку помилка у значенні енергії (ΔE) дорівнює:

$$\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p. \quad (4.5.3)$$

Відношення імпульсу до маси ($\frac{p}{m}$) є швидкістю (v), яка у свою чергу дорівнює $\frac{x}{t}$, де x – відстань, t – час. Тому невизначеність швидкості $\Delta v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$. Після підстановки Δv до формули 4.5.3 отримаємо $\Delta E = \frac{\Delta x \Delta p}{\Delta t}$, або, скориставшись співвідношенням 4.5.2:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h. \quad (4.5.4)$$

Тобто, неможливо водночас мати точні дані щодо значення енергії і часу, або, якщо атомна система знаходиться в стаціонарному стані будь-який довгий час, то величина помилки в значенні енергії наближається до нуля.

Принципи невизначеності (або принципи Гейзенберга, комутативні співвідношення) є невід'ємною і фундаментальною ознакою природи мікрочастинок.

Висновки

1. Квантово-хімічні методи дослідження будови, властивостей і реакційної здатності біологічно активних сполук у зв'язку з тим, що вони у явному вигляді враховують кулонівські взаємодії поміж електронами і ядрами атомів, молекул дають змогу більш детально пояснити явища, що відбуваються у мікросвіті.

2. Виникнення квантової теорії, тобто особливих уявлень щодо пояснення явищ мікросвіту, було зумовлено експериментальними даними, отриманими наприкінці ХІХ століття, що не могли бути поясненими у межах існуючих на той час уявлень.

3. Основним математичним рівнянням квантової теорії є операторне рівняння Шредінгера, що дає можливість визначити функцію стану молекулярної системи і відповідні енергетичні рівні, тобто дати її повну характеристику.

4. Частинкам мікросвіту, на відміну від макрочастинок, притаманні водночас властивості як частинки, так і хвилі. Саме тому функція стану не є звичайною амплітудною функцією, фізичний зміст пов'язаний тільки з її квадратом: він характеризує ймовірність знаходження частинки у певному місці простору.

5. Не можливо одночасно точно визначити координати, де мікрочастинка знаходиться, та компоненти її імпульсу. Дане фундаментальне положення притаманне тільки мікрочастинкам, щодо їх макропредставників – це можливо, саме це дає можливість визначити траєкторію руху, наприклад, супутника.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. В чому полягають експериментальні основи квантової теорії; що зумовило необхідність відходу від понять класичної механіки?

2. Як у термінах класичної механіки можна описати рух електрона навколо ядра, які припущення вимагає дана модель, у чому полягають її недоліки?

3. Що таке рівняння Шредінгера, як його можна отримати?

4. Дайте ознаку оператора, вкажіть основні математичні дії з оператором?

5. Дайте ознаку власної функції і власного значення, їх фізичного змісту?

6. Чому дорівнюють оператори енергії, імпульсу і координати?

7. Що таке хвильова функція, у чому полягає фізичний зміст її квадрату, чим він зумовлений, що таке нормуючий множник хвильової функції, чому виникає необхідність його розрахунку?

8. В чому полягають співвідношення невизначеності, який їх фізичний зміст?

9. Які етапи розв'язку квантово-хімічної задачі для вільної частинки і частинки в потенціальній ямі? У чому полягає різниця між результатами розв'язку для обох частинок?

10. Як розрахувати середнє значення координати і імпульсу?

РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМІВ

У термінах квантової теорії визначення електронної будови пов'язане з розв'язком відповідного рівняння Шредінгера. Розглянемо етапи розв'язку на прикладі атома гідрогену. Отримані дані дозволять пояснити електронну будову

практично всіх елементів Періодичної системи, а також природу зв'язків в хімічних сполуках.

5.1. Квантово-хімічна модель будови атома гідрогену

Запишемо рівняння Шредінгера для атома гідрогену. Вигляд оператора кінетичної енергії відомий – він складається з суми відповідних квадратів операторів імпульсу по всім координатам. Потенціальна енергія пов'язана з кулонівською взаємодією між негативно зарядженим електроном та позитивним протоном. Сила притягування (F) спрямована по лінії, що з'єднує протон та електрон і має вигляд $F = - \frac{eZe}{r^2}$, де e – заряд електрона; Ze – заряд

ядра; Z – номер елементу (у нашому випадку $Z = 1$); r – відстань між ядром та електроном. Потенціальна енергія (V) відповідає значенню інтеграла:

$$V = \int_{\infty}^r F dr = - \frac{e^2}{r} \quad (5.1.1)$$

Припустимо, що ядро не рухається, тобто знаходиться у стані спокою (інакше потрібно ввести приведену масу $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$, де m_e – маса електрона; M – ядра). Рівняння Шредінгера за даної умови має наступний вигляд:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) \Psi = 0, \quad (5.1.2)$$

де ∇^2 – відомий оператор набла в квадраті (див. рівняння 4.3.19).

З метою спростити його перейдемо до так званої атомної системи одиниць: за одиницю відстані прийнято радіус Бора (a_0 , відстань між протоном та електроном в стаціонарному стані атома водню), $a_0 = \frac{h^2}{4\pi m_e e^2}$ (див. 4.2.5,

$n=1$, $r = a_0$), а за одиницю енергії – величину $\frac{e^2}{a_0}$ (потенціальна енергія електрона на борівській орбіті, див. 4.2.6, $n = 1$). Після врахування даних умов отримаємо:

$$\nabla^2 \Psi + 2 (E + \frac{1}{r}) \Psi = 0. \quad (5.1.3)$$

Потрібно також перейти до більш зручної щодо даної задачі полярної (або сферичної) системи координат. Маємо справу з важким ядром в центрі та електроном, що обертається навколо нього. Положення електрона в цьому випадку визначається відстанню між ядром і електроном (r) та двома кутами – φ та q (рис. 5.1.1). Зазначений перехід має наступний вигляд: $x = r \cdot \cos \varphi \sin q$, $y = r \cdot \sin \varphi \sin q$, $z = r \cdot \cos \varphi$, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

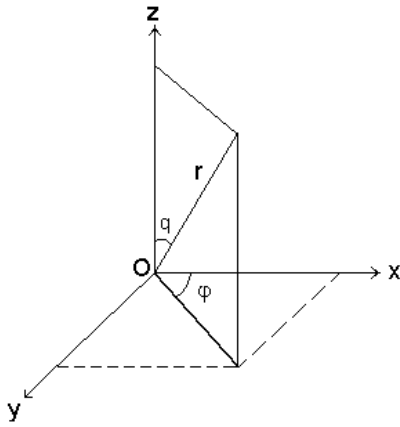


Рисунок 5.1.1. Зв'язок між декартовими і полярними координатами.

Після переходу до сферичної системи координат замість 5.1.3 отримаємо:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin q} \frac{\partial}{\partial q} (\sin q \frac{\partial \Psi}{\partial q}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 q} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + 2(E + \frac{1}{r}) \Psi = 0 \quad (5.1.4)$$

Дане рівняння дозволяє розділити змінні за умови підстановки функції Ψ у вигляді добутку двох функцій

$$\Psi(r, \phi, q) = R(r) S(q, \phi), \quad (5.1.5)$$

де $R(r)$ – радіальна складова, що залежить тільки від радіуса, а S – сферична, яка залежить тільки від кутів q та ϕ . Легко переконатися в тому, що підстановка функції 5.1.5 до рівняння 5.1.4 та нескладні математичні перетворення дозволяють отримати:

$$-\frac{1}{S \sin q} \frac{\partial}{\partial q} (\sin q \frac{\partial S}{\partial q}) - \frac{1}{S \sin^2 q} \frac{\partial^2 S}{\partial \phi^2} = \frac{1}{R} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) + 2r^2 (E + \frac{1}{r}). \quad (5.1.6)$$

Кожна частина даного рівняння повинна дорівнювати деякій сталій величині, позначимо її літерою λ :

$$-\frac{1}{\sin q} \frac{\partial}{\partial q} (\sin q \frac{\partial S}{\partial q}) - \frac{1}{\sin^2 q} \frac{\partial^2 S}{\partial \phi^2} + \lambda S = 0 \quad (5.1.7)$$

та

$$\frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) + 2r^2 (E + \frac{1}{r}) - \lambda R = 0. \quad (5.1.8)$$

В рівнянні 5.1.7 також можливо розділити змінні, якщо функцію S переписати у вигляді:

$$S(q, \phi) = Q(q) \Phi(\phi). \quad (5.1.9)$$

Нескладні математичні перетворення після підстановки 5.1.9 до 5.1.7 та врахування сталої розділення m^2 (так само, як λ у випадку 5.1.6) дає можливість отримати два рівняння:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (5.1.10)$$

$$\frac{1}{\sin q} \frac{d}{dq} \left(\sin q \frac{dQ}{dq} \right) - \frac{m^2 Q}{\sin^2 q} + \lambda Q = 0. \quad (5.1.11)$$

Таким чином, замість складного рівняння 5.1.6 отримано три: 5.1.8, 5.1.10 та 5.1.11. Розглянемо їх розв'язок.

Диференціальне рівняння 5.1.10 вже отримано раніше для вільної частинки – рівняння 4.4.1; його розв'язком є сума тригонометричних або експоненціальних функцій. Візьмемо першу:

$$\Phi(\varphi) = A \sin m\varphi + B \cos m\varphi. \quad (5.1.12)$$

Функція Φ має задовольняти, як зазначено вище, трьом вимогам: неперервності, однозначності та інтеграл від її квадрату повинен мати кінцеве значення. Щодо однозначності: функція повинна мати одні й ті ж значення в точках $\varphi = 0$ і 2π , тобто $\Phi(0)$ і $\Phi(2\pi)$.

Перевіримо дані умови. Щодо першої $\varphi = 0$:

$$\Phi(0) = A \sin 0 + B \cos 0.$$

Значення функції дорівнює коефіцієнту B ($\sin 0 = 0$, $\cos 0 = 1$, $\Phi(0) = B$).
Щодо другої $\varphi = 2\pi$:

$$\Phi(2\pi) = A \sin m 2\pi + B \cos m 2\pi.$$

Оскільки $\Phi(0)$ повинно дорівнювати $\Phi(2\pi)$ отримаємо:

$$B = A \sin m 2\pi + B \cos m 2\pi.$$

Дана рівність виконується за умови, що число m приймає тільки цілі позитивні або негативні значення:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \text{ і т.д.} \quad (5.1.13)$$

Таким чином отримано перше характеристичне число – m , яке має назву магнітне квантове число.

Щодо другого варіанту розв'язку рівняння 5.1.10 – експоненціальної функції:

$$\Phi(\varphi) = C e^{\pm im\varphi}. \quad (5.1.14)$$

Значення інтеграла від цієї функції в межах від 0 до 2π повинне дорівнювати одиниці:

$$\int_0^{2\pi} \Psi \Psi^* d\varphi = 1.$$

Після підстановки експоненти 5.1.14 знаходимо:

$$C^2 \int_0^{2\pi} e^{+im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = 2\pi C^2 = 1. \quad (5.1.15)$$

Тобто, $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, а сама функція Φ має наступний вигляд:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}, \quad (5.1.16)$$

де m приймає тільки певні значення, а саме $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ тощо.

Розв'язок рівняння 5.1.11 дещо складніший, але після підстановки сталої λ у вигляді $\ell (\ell + 1)$ воно приймає вигляд відомого в математиці рівняння Лежандра. Розв'язок його з нормуючим множником (N_Q) виглядає наступним чином:

$$Q(q) = N_Q P_\ell^{|m|}(\cos q), \quad (5.1.17)$$

$$N_Q = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+|m|)!}},$$

де $P_\ell^{|m|}(\cos q)$ – так званий приєднаний поліном Лежандра ступеню ℓ та порядку $|m|$. Легко впевнитися в тому, що ℓ може приймати тільки позитивні, цілі значення 0, 1, 2, 3 і т.д. Дійсно, якщо ℓ , наприклад, дорівнює -1 , то вираз $2\ell + 1$ під знаком кореня приймає від'ємне значення і нормуючий множник (N_Q) втрачає сенс.

Величина ℓ є наступним характеристичним числом, воно має назву орбітального квантового числа і визначає момент кількості руху електрону.

Розгляд виразу для N_Q дає підстави стверджувати, що квантове число m не може бути більшим за ℓ . Дійсно, якщо припустити, що $|m|$ більше ℓ , то отримаємо під знаком факторіала $(\ell - |m|)!$ від'ємне число – заборонену математичну дію. Тобто, квантове число m , що має назву магнітного квантового числа і визначає можливі значення проекції кількості руху в магнітному полі на вісь z , може приймати значення: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ і так далі, але не більше $\pm \ell$.

Рівняння 5.1.8 для радіальної частини Ψ -функції може бути приведене до часткового випадку рівняння Лягерра, результат розв'язку якого з нормуючим множником (N_R) має наступний вигляд:

$$R(r) = e^{-\frac{c}{2}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(c). \quad (5.1.18)$$

$$N_R = \sqrt{\left(\frac{2}{n a_0}\right)^3 \frac{[n-(\ell+1)]!}{2n[(n+\ell)!]^2}}.$$

В даному рівнянні $n^2 = -\frac{1}{2E}$ (за умови, що заряд ядра дорівнює Z , то $n^2 = -\frac{Z}{2E}$) $c = \frac{2r}{na_0}$, r – відстань між ядром і електроном, a_0 – константа, значення якої вказано вище, $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(c)$ – приєднаний поліном Лягерра порядку $n + \ell$ та ступеня $n + \ell - (2\ell + 1) = n - \ell - 1$. Математичний вигляд полінома достатньо складний. Щодо деяких випадків він наведений нижче. Розгляд функції $R(r)$ свідчить, що за результатами розв'язку отримано новий характеристичний

параметр – n , пов'язаний з енергією $E = -\frac{1}{2n^2}$ (за умови $Z = 1$), тобто, нове квантове число, яке може приймати тільки цілі позитивні значення:

$$n = 1, 2, 3 \text{ і т.д.}$$

Дійсно, результати аналізу нормуючого множника у рівнянні 5.1.18 свідчать, що різниця $n - \ell - 1$ не може бути від'ємною на підставах, аналогічних розглянутим вище. Тобто, n має бути або більше, або дорівнювати $\ell + 1$, а квантове число ℓ може приймати значення в межах від 0 до $n - 1$: $\ell = 0, 1, 2$ і так далі до $n - 1$.

Таким чином, результати розв'язку рівняння Шредінгера 5.1.6 для атома гідрогену дозволили визначити вигляд хвильової функції:

$$\Psi(r, q, \varphi) = R(r) \cdot Q(q) \cdot \Phi(\varphi),$$

де відповідні частинки дорівнюють співвідношенням 5.1.16, 5.1.17 та 5.1.18. Встановлено також, що кожній координаті r , q та φ відповідає певне характеристичне число n , ℓ та m . Розглянемо дані числа.

5.2. Квантові числа та енергетичні стани атома

Квантове число n , що введено у вигляді постулату в моделі Бора-Зоммерфельда, отримано за результатами розв'язку рівняння Шредінгера за умови, що радіальна частина Ψ -функції приймає припустимі, з точки зору математики, значення.

Головне квантове число визначає енергетичний стан електрону в атомі. Дійсно, для атома гідрогену ($Z = 1$) знаходимо, що

$$n^2 = -\frac{1}{2E},$$

або

$$E = -\frac{1}{2n^2},$$

де E – енергія у атомних одиницях. Для переходу до іншої системи одиниць, наприклад, СІ, необхідно помножити значення енергії на множник $\frac{e^2}{a_0}$, де a_0 –

радіус Бора, що, як зазначено вище (див. розділ 4.2), дорівнює $\frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2}$.

Отримаємо:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2}, \text{ або } E = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (5.2.1)$$

де n , як зазначено, приймає цілі позитивні значення 1, 2, 3, тощо.

Енергія електронного переходу (ΔE) зі стану E_{n_i} , що відповідає головному квантовому числу i ($n = i$) до енергетичного рівня з головним квантовим числом n_j ($n = j$, E_{n_j}) відповідає різниці відповідних енергій

$$\Delta E = E_{n_j} - E_{n_i} = - \frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (5.2.2)$$

що співпадає з наведеною вище формулою Рітца 4.2.8.

Скористаємося даною формулою для розрахунку енергії переходу зі стану $n_i = 1$ до $n_j = 2$ для атома гідрогену:

$$\Delta E = - \frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{1} \right).$$

Після підстановки відповідних значень щодо маси електрона $m_e = 9,109558 \cdot 10^{-31}$ кг, постійної Планка $\hbar = 1,054592 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, та заряду електрона $e = 1,602191 \cdot 10^{-19}$ Кл (або $1,518835 \cdot 10^{-44}$ кг^S м^{3/2} с⁻¹) отримаємо: $1,63457 \cdot 10^{-18}$ Дж на одну молекулу. У експериментальних дослідженнях маємо справу не з однією молекулою, а з певною кількістю – молем; енергія молекул додається, тому, отримане значення ΔE необхідно помножити на кількість молекул у одному молі $N_A = 6,02217 \cdot 10^{23}$ молекул моль⁻¹. Отримаємо $\Delta E = 9,84336 \cdot 10^5$ Дж·моль⁻¹, або 10,198 еВ. Розраховане значення ΔE співпадає з експериментальною величиною: довжина хвилі такого переходу дорівнює $\lambda = 121,57$ нм, або 10,198 еВ. Потенціал іонізації атому гідрогену, тобто енергія переходу електрону із основного стану ($n = 1$) до нескінченості ($n = \infty$), дорівнює, як свідчить розрахунок за формулою 5.2.2, 13,597 еВ, експериментальне значення – 13,595 еВ.

Вище встановлено, що головне квантове число (n) може приймати тільки цілі, позитивні значення, починаючи від 1, орбітальне квантове число (ℓ) від 0 до $n - 1$, а магнітне квантове число m – від 0 до $\pm \ell$. Значення квантових чисел ℓ та m за умови, що n дорівнює 1, 2 та 3 наведені у наступній таблиці:

n	1	2		3		
ℓ	0	0	1	0	1	2
m	0	0	+1, 0, -1	0	+1, 0, -1	+2, +1, 0, -1, -2,

Головне квантове число позначають цифрою, а орбітальне – латинською літерою: s, p, d, f, g, тощо. Відповідність літери певному числу визначається наступним чином:

Значення ℓ	0	1	2	3	4	5
Літера	s	p	d	f	g	h

Таким чином, маємо одну хвильову функцію для стану 1s, в даному випадку $n = 1$, $\ell = 0$ та $m = 0$, чотири функції для стану $n = 2$: одну 2s та три 2p ($2p_{-1}$, $2p_0$, $2p_{+1}$, де нижній індекс відповідає значенню магнітного квантового числа), дев'ять функцій для стану $n = 3$ ($3s$, $3p_{-1}$, $3p_0$, $3p_{+1}$ та $3d_{-2}$, $3d_{-1}$, $3d_0$, $3d_{+1}$, $3d_{+2}$) і т.д. Тобто, за $n = 1$ маємо справу з однією хвильовою функцією, що відповідає певному значенню енергії, за $n = 2$: одну хвильову функцію для s – стану та три для p–електронної конфігурації. Вони відповідають, як свідчать експериментальні дані, дещо різним значенням енергії: енергія 2p–стану дещо вища у порівнянні з 2s–електронною конфігурацією. Електронні стани, що описуються різними хвильовими функціями але мають однакову енергію називаються **виродженими**. Тому, стан 2p є *тричі виродженим*, а 3d – *вироджений п'ять разів*. Ступінь виродження для певного значення орбітального квантового числа ℓ визначається формулою $2\ell + 1$.

Енергетичні стани, що відповідають певному значенню головного квантового числа, називають також оболонками та позначають великими латинськими літерами (див. рис. 5.2.1):

Значення n	1	2	3	4	5
Літера	K	L	M	N	O

Наприклад, для оболонки N маємо головне квантове число $n = 4$ та наступні електронні стани: один 4s, три 4p, п'ять 4d та дев'ять 4f.

		Електронні рівні									
E	оболонка										
	M	<u>3s</u>	<u>3p₋₁</u>	<u>3p₀</u>	<u>3p₊₁</u>	<u>3d₋₂</u>	<u>3d₋₁</u>	<u>3d₀</u>	<u>3d₊₁</u>	<u>3d₊₂</u>	
	L	<u>2s</u>	<u>2p₋₁</u>	<u>2p₀</u>	<u>2p₊₁</u>						
	K	<u>1s</u>									

Рисунок 5.2.1. Електронні K–, L– та M–оболонки, відповідні вироджені підрівні (E–енергія).

Математичний вигляд ряду хвильових функцій атомів, подібних до гідрогену, наведено в таблиці 5.2.1.

Таблиця 5.2.1.

Нормовані хвильові функції для атомів, подібних до гідрогену

($\rho = \frac{Zr}{a_0}$, де a_0 - радіус Бора, що дорівнює $5,291771 \cdot 10^{-11}$ м).

Електронний стан	Хвильова функція
1s $n=\ell=m=0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$
2s $n=2, \ell=m=0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$
2p _z $n=2, \ell=1, m=0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \cos \vartheta$
2p _y $n=2, \ell=1, m=\pm 1$	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin \vartheta \sin \varphi$
2p _x $n=2, \ell=1, m=\pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin \vartheta \cos \varphi$
3s $n=3, \ell=m=0$	$\psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (27-18\rho + 2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$
3p _z $n=3, \ell=1, m=0$	$\psi_{3p_z} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \cos \vartheta$
3d _{z²} $n=3, \ell=2, m=0$	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3d _{xz} $n=3, \ell=2, m=\pm 1$	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$
3d _{x² - y²} $n=3, \ell=2, m=\pm 2$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$

Фізичний зміст хвильової функції може розглядатися тільки з точки зору статистичної інтерпретації, тобто, її квадрат відповідає імовірності знаходження електрона в певному місці простору. Не можливо визначити орбіту (траєкторію) руху електрона або її радіус, що дозволяла модель Бора. Саме тому термін орбіта руху електрона вже не відповідає його змісту. Замість нього використовується термін *орбіталь*.

Розгляд залежності величини квадрату хвильової функції від значення ρ для s -станів ($1s$, $2s$, тощо) свідчить, що найбільш імовірно знайти електрон на ядрі, тобто електронна густина найбільша за умови $\rho=0$. Дійсно, маємо справу з експоненціальними залежностями і від'ємним показником – зі збільшенням змінної ρ функція $e^{-\rho}$ зменшується, причому це зменшення відбувається найбільш швидко для $1s$ -функції ($|\Psi_{1s}|^2 \sim e^{-\rho}$), більш повільно для $2s$ ($|\Psi_{2s}|^2 \sim e^{-\frac{\rho}{2}}$), ще повільніше для $3s$ ($|\Psi_{3s}|^2 \sim e^{-\frac{\rho}{3}}$), тощо (див. табл.5.2.1 і рис. 5.2.1). Звернемо увагу, що із збільшенням головного квантового числа (n) вигляд залежності розподілу електронної густини від ρ змінюється: для стану $2s$ маємо один максимум, $3s$ – два.

Той факт, що найбільша імовірність знайти електрон для s станів відповідає саме ядру, має важливе значення для пояснення тонкої структури спектрів ядерного магнітного та електронного парамагнітного резонансу.

Знайдемо радіус сфери, імовірність знаходження електрона в межах якої дорівнює 99% (радіальний розподіл електронної густини). Для цього необхідно знайти значення інтеграла в межах від 0 до ρ від квадрата хвильової функції, помноженого на сферичний прошарок $4\pi\rho^2 d\rho$:

$$\int_0^{\rho} 4\pi\rho^2 \Psi^2 d\rho. \quad (5.2.3)$$

Якщо підставити до даного інтегралу хвильову функцію, що відповідає $1s$ стану (Ψ_{1s} , табл. 5.2.1), отримаємо функціональну залежність, яка в координатах від ρ приймає максимальне значення при $\rho = a_0$ (рис. 5.2.1, нагадаємо, що $\rho = \frac{r}{a_0}$). За умови переходу від радіуса – вектора r до декартових координат (x , y , z) графічне відображення даної функції дає граничну поверхню у вигляді кульки із зазначеним радіусом (a_0). Така кулька вміщує 99% електронної густини. Для $2s$ -функції щодо відповідної залежності отримаємо дві кульки, які знаходяться одна в одній, причому поверхня зовнішньої охоплює простір, імовірність знаходження електрона в якому відповідає 99%.

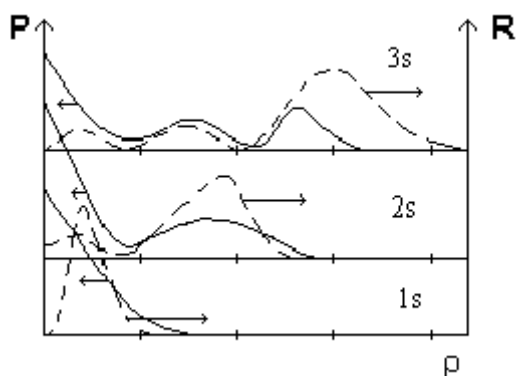


Рисунок 5.2.1. Залежність звичайного (P , величини квадрату Ψ -функції) і радіального (R , згідно співвідношенню 53.2.3) розподілу електронної густини від відстані до ядра (ρ) для $1s$ -, $2s$ - та $3s$ -станів.

Графічне відображення поверхні, яка відповідає функції з орбітальним квантовому числом, більшим за 0, дещо складніше, що пов'язано із її кутовою частиною (табл. 5.2.1, $\Psi_{2p}, \Psi_{3p}, \Psi_{3d}$). Тому для побудови таких графіків використовується тільки кутова частина функції. Позначимо її $K(q, \varphi)$. Для функції Ψ_{2p_x} , наприклад, $K(q, \varphi) = \sin q \cos \varphi$. Розрахунок граничної поверхні, що відповідає певному значенню електронної густини дає можливість отримати певні об'ємні фігури (рис. 5.2.2).

Звернемо увагу, що фігури полярні, тобто окремі їх частини мають позитивний або негативний заряд. Необхідно відрізнити їх від відповідних фігур, які відображують розподіл електронної густини у випадку кутової частини Ψ – функції, тобто дорівнюють квадрату K . Дані величини приймають тільки позитивні значення, тому відповідні фігури не мають полярних частин, дещо змінюється і їх вигляд. Приклад таких змін наведений для $2p_x$ – функції (рис. 5.2.3).

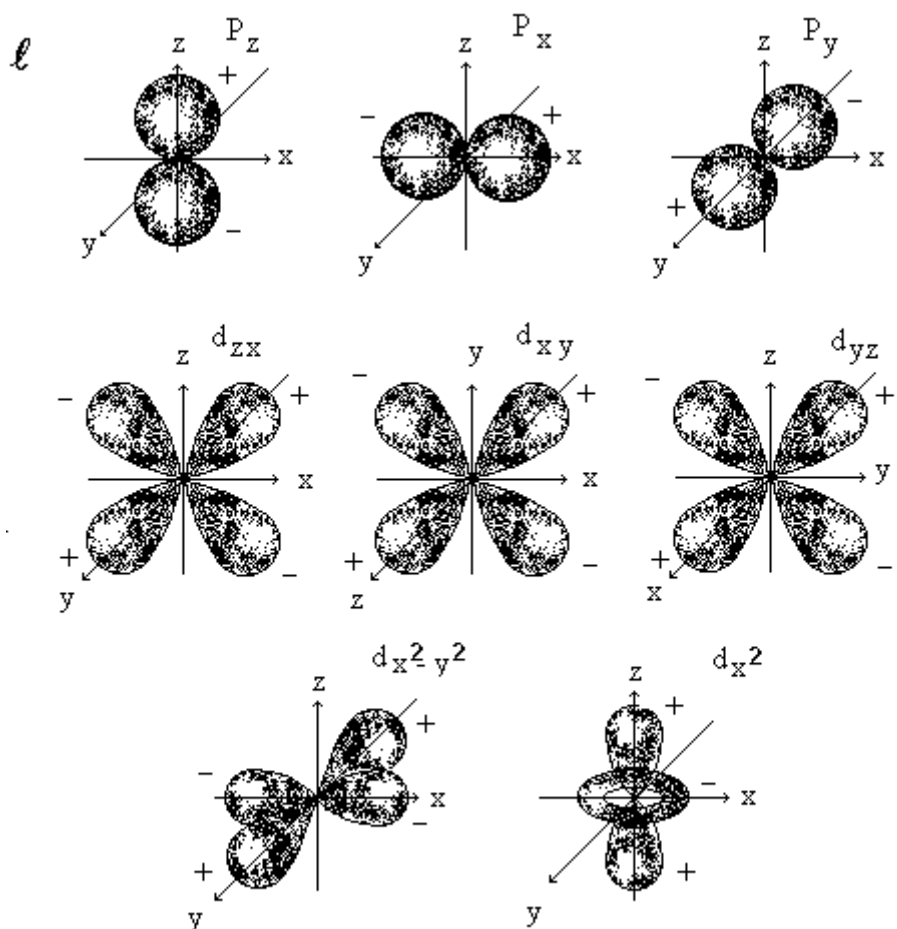


Рисунок 5.2.2. Вигляд граничної поверхні кутової частини p - і d - функцій.

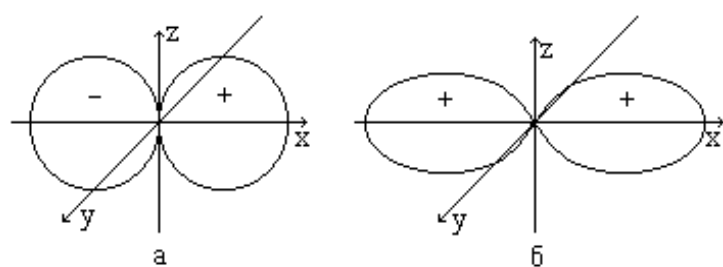


Рисунок 5.2.3. Контури фігури, що відповідає залежності кутової частини $2p_x$ - функції (а) і її квадрату (б) від координат.

Збільшення квантового числа, наприклад, при переході від $2p$ - до $3p$ -, від $3d$ - до $4d$ - функцій і т.д., викликає збільшення об'єму поверхні, що охоплює однакові величини електронної густини.

5.3. Принцип Паулі

Вище на підставі результатів розв'язку рівняння Шредінгера щодо атома гідрогену отримано три квантових числа: n , ℓ та m . Але залишилось нез'ясованим питання, пов'язане з кількістю електронів, що можуть знаходитися на певній енергетичній оболонці. У 1925 році В. Паулі, на підставі певних експериментальних даних, запропонував додати до вказаних трьох четверте квантове число, що характеризує стан магнітного моменту електрону. Дане характеристичне число, що отримало назву спінового і позначається літерою m_s ; воно може приймати тільки два значення: $+1/2$ та $-1/2$. Пізніше (1928 рік) Дірак, взявши до уваги теорію відносності щодо рівняння Шредінгера, отримав спінове квантове число математичним шляхом.

Згідно з принципом Паулі, в атомі не може бути два електрона, що мають однаковими всі чотири квантових числа. Наочна фізична інтерпретація спінового квантового числа достатньо складна. Вважається, що його виникнення пов'язане із обертанням електрона навколо власної осі, внаслідок чого виникає магнітний момент. Такі уявлення відповідають експериментальним даним. Дійсно, у зовнішньому магнітному полі магнітний енергетичний стан електрона відповідає двом рівням енергії, що зумовлено орієнтацією магнітного моменту електрона (спіна електрона) або по полю (менше значення енергії), або проти нього (більше значення). Зазначені енергетичні рівні, що отримали назву зєсманівські рівні, зумовлюють виникнення спектрів електронного парамагнітного резонансу вільних радикалів, тобто молекул (частин молекул), атомів, що мають один або декілька непарних електронів (наприклад, атом гідрогену $\text{H}^\bullet$, метильний радикал $\text{CH}_3^\bullet$, феноксильний радикал $\text{PhO}^\bullet$ та інші, крапка над рядком означає непарний електрон, тобто електрон, до якого немає відповідної пари з однаковим набором характеристичних чисел n , ℓ та m , але іншим m_s).

В таблиці 5.4.1 наведено кількісні показники щодо заповнення електронами оболонок атомів.

Таблиця 5.4.1.

Енергетичні оболонки атома та їх заповнення електронами.

Оболонка	Кількість електронів (у дужках зазначено електрону конфігурацію)
K	$2(1s) = 2 \cdot 1^2 = 2$
L	$2(2s) + 6(2p) = 8 = 2 \cdot 2^2 = 8$
M	$2(3s) + 6(3p) + 10(3d) = 18 = 2 \cdot 3^2 = 18$
N	$2(4s) + 6(4p) + 10(4d) + 14(4f) = 32 = 2 \cdot 4^2 = 32$

Так звана рідбергівська послідовність чисел 2, 8, 18, 32, тощо (табл. 5.4.1), що характеризує кількісні показники заповнення електронами певних

енергетичних рівнів, раніше не була зрозумілою. Але, як свідчать наведені у таблиці дані, зазначена послідовність є безпосереднім результатом розв'язку рівняння Шредінгера з урахуванням постулату Паулі.

5.4. Електронна будова елементів Періодичної системи

Підсумуємо наведені вище дані щодо розгляду електронної будови атома гідрогену:

а. За результатами розв'язку рівняння Шредінгера встановлено, що енергетичний стан атома гідрогену, відповідно трьом полярним координатам r , φ та θ , визначається трьома квантовими числами: головним (n), орбітальним (ℓ) та магнітним (m). Квантове число n приймає тільки позитивні цілі значення 1, 2, 3, тощо, число ℓ може приймати значення в межах від 0 до $n - 1$, а m – також від нуля до $\pm \ell$. Четверте квантове число – спінове може приймати тільки два значення: $+\frac{1}{2}$ або $-\frac{1}{2}$.

б. Енергія (або, нагадаємо, власне значення оператора Гамільтона), що відповідає певному стану атома гідрогену, залежить від значення головного квантового числа n . При n , що дорівнює 1 (К-оболонка), маємо тільки одну власну функцію оператора Гамільтона, при $n=2$ (L-оболонка) – чотири хвильові функції: одну – $2s$ та три вироджені $2p$ -функції.

в. Від'ємний знак енергії (співвідношення 5. 2.1) пов'язаний із тим, що за нуль відліку прийнято енергію атома, утвореного ядром, на нескінченній відстані від якого розташований електрон. Із зменшенням відстані між ядром та електроном енергія зменшується, за рахунок кулонівської взаємодії, атом набуває більш стабільного стану.

г. Контури фігури, що відповідає графічному відображенню хвильової функції для s -стану, мають вигляд кульки, для кутової частинки хвильової функції p -стану – дві полярні кульки, що дотикаються у точці $x = y = z = 0$, для d – чотири еліпси, які з'єднані у тій же точці (стани d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} та $d_{x^2 - y^2}$), для функції d_{z^2} – тор і два полярні еліпси. Контури фігури, що відповідає розподілу

електронної густини ($\Psi_{n,\ell}^2$), не є полярними.

д. Із збільшенням головного квантового числа збільшується і об'єм контуру, що відповідає певному значенню імовірності знаходження електрона.

Місце найбільш імовірного знаходження електрона у випадку s -стану відповідає безпосередньо ядру атома, а для станів з орбітальним квантовим числом більше нуля (p -, d -, f -кофігурації, тощо), навпаки, імовірність знайти електрон на ядрі дорівнює нулю.

е. Перехід електрона зі стану з квантовим числом n_1 (E_{n_1}) до рівня з n_2 , що відповідає більшому значенню енергії, супроводжується поглинанням енергії ΔE :

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

У випадку зворотного переходу – енергія випромінюється.

Порядок заповнення електронних оболонок атомів визначається наступними правилами: перш за все визначається рівнем енергії, що пов'язаний із значеннями головного та орбітального квантових чисел і може бути визначений за допомогою емпіричного правила: величина енергії поступово підвищується із зростанням суми головного квантового та орбітального квантових чисел, за умови однакової величини цієї суми орбіталь з меншим значенням головного квантового числа відповідає меншій енергії. При заповненні електронних оболонок елементів необхідно також приймати до уваги принцип Паулі та правило Гунда (мультиплетність стану має бути максимальною).

5.5. Електронна будова і біогенні властивості елементів

До основної групи біогенних елементів, що зумовлюють утворення біосполук, відносяться гідроген, карбон, нітроген і кисень. З огляду на їх електронну будову спробуємо пояснити, чому природа обрала саме ці елементи, а не, наприклад, елементи третього періоду – Si, P, S, або інші.

Валентні електрони, за рахунок яких утворюються зв'язки у випадку елементів другого періоду, пов'язані з головним квантовим числом $n = 2$ (L електронна оболонка, таблиця 5.4.1). Контури розподілу електронної густини навколо ядра для даних атомів достатньо щільні. Саме це зумовлює утворення міцних зв'язків. З підвищенням квантового числа контури розподілу електронної густини набувають більш дифузного вигляду, відстань від ядра збільшується, що приводить до зменшення стабільності відповідної сполуки. Той факт, що в утворенні сполуки приймають участь електрони L – терму також сприяє їх стабільності. Утворюються симетричні з точки зору терму зв'язки, така симетрія порушується, наприклад, для C – S – зв'язку: з однієї сторони (C) електрони L – терму, а з іншої (S) – M – терму.

Однією з основних сполук є кисень, що забезпечує життєдіяльність організмів, за його участю утворена вода – сполука, в середовищі якої відбуваються всі біологічні процеси. Розглянемо процес дихання. Чому такі ж функції не може виконувати молекула флуору або нітрогену? Флуор, як відомо, завдяки електронній будові, є найбільш електровід'ємним атомом, що ускладнює утворення комплексних сполук аналогічних оксигену, наприклад з гемоглобіном: флуор занадто сильно утримує електронні пари, що не дає можливості виступати донором їх в координаційному зв'язку. Молекула азоту,

навпаки, утворює занадто міцний потрійний зв'язок, окисно–відновний потенціал цієї молекули занадто високий, що унеможлиблює участь в циклічних процесах, яким є дихання.

Вище розглянуті питання, пов'язані з розв'язком одноелектронного гамільтоніана, і, перш ніж перейти до багато електронної квантово–хімічної задачі, коротко зупинимось на логіці, математичному апараті та основних наближеннях квантової хімії.

Висновки

1. Встановлено, що одним з важливих результатів розв'язку рівняння Шредінгера для атома гідрогену є три характеристичні (квантові) числа. Вони визначають умови квантування трьох полярних координат: радіуса–вектора і двох кутів.

2. Спінове (четверте) квантове число пов'язане з розв'язком рівняння, що залежить від швидкості розповсюдження світла.

3. Встановлені умови зв'язку між квантовими числами і основні правила заповнення електронних оболонок атомів.

4. Розподіл електронної густини навколо ядра атома залежить від значення орбітального квантового числа і визначає природу хімічного зв'язку.

5. Показано, яким чином електронна будова елементів впливає на їх властивості, дає можливість виступати біогенними елементами.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. Основні етапи розв'язку квантової задачі електронної будови атома гідрогену.

2. Квантові числа, зв'язок між ними; чим, з математичної точки зору, такий зв'язок зумовлений? Як квантові числа пов'язані з енергетичними станами атомів?

3. Поняття електронних термів.

4. Який вигляд має розподіл електронної густини навколо ядер за умови різних значень квантових чисел?

5. Що таке радіальний розподіл електронної густини, як він визначається?

6. У чому полягає принцип Паулі?

7. Які правила необхідно застосовувати при заповненні електронами енергетичних станів атомів?

8. Напишіть електронну конфігурацію наступних атомів: ^{29}Cu , ^{26}Fe , ^{78}Pt , ^{70}Yb , ^{98}Cf .

6. Деякі підсумки і основні постулати квантової теорії

Квантова теорія, як було зазначено вище, є результатом розв'язку протиріч, що виникали в кінці XIX століття між експериментальними даними та спробами їх вирішити методами класичної механіки.

Це не означає, що виникнення квантової механіки призвело до радикальних змін у галузі наукових знань. Можливо, дійсний ступінь цих змін екранується контрастом, який виникає внаслідок переходу від класичної до квантової теорії. Дійсно, для першої маємо високий ступінь наочності та легкості відображення результатів, а для другої – абстрактний математичний апарат. Цей контраст пов'язаний з рівнем нашого світосприймання: в першому випадку ми можемо безпосередньо спостерігати за результатом наших дослідів, наприклад, за рухом тіла, планети, зміною швидкості, тощо, а в другому – маємо лише непрямі дані. Наприклад, неможливо безпосередньо спостерігати за рухом електрону, можна лише реєструвати результати цього руху – траєкторію у камері Вільсона, картину інтерференції, що виникає внаслідок проходження електронів через дифракційну решітку, тощо.

Ще раз звернемо увагу на найбільш важливі зміни основних понять:

- класичне поняття безперервності та точності визначення траєкторії в корені змінюється введенням уявлення щодо дискретних, квантових переходів. Неможливо одночасно отримати точні дані відносно координат і імпульсів, енергії і часу для частинки мікросвіту;

- точний детермінізм класичної механіки змінюється на статистичний підхід, пов'язаний із імовірністю подій;

- класичне уявлення, що фізичне тіло має однозначну природу відносно об'єму, положення у просторі, змінюється на припущення, згідно з яким його властивості зумовлені характеристиками як частинки, так і хвилі.

Розглянемо в узагальненому вигляді деякі ключові поняття (постулати) квантової теорії.

1. Хвильова функція характеризує стан, властивості системи, але, на відміну від амплітудної функції класичної теорії, фізичний зміст хвильової функції пов'язаний з її квадратом. Він визначає імовірність знаходження частинки (наприклад, електрона) в будь-якому місці простору.

2. Математичний апарат квантової теорії пов'язаний з операторами. Оператор (наприклад, G) означає математичну дію, що перетворює одну функцію, наприклад f , на іншу - φ .

$$G f = \varphi.$$

Оператори квантової хімії повинні бути лінійними, тобто дія оператора на суму функцій повинна дорівнювати сумі результатів дії оператора на кожен окрему функцію:

$$G (f + \varphi) = G f + G \varphi.$$

Два оператори, наприклад G та L , що діють на одну і ту саму функцію, називаються комутативними, якщо вони задовільняють наступну вимогу:

$$G L f = L G f.$$

В іншому вигляді дане співвідношення щодо операторів можна записати таким чином:

$$GL - LG \equiv [G, L] = 0.$$

Позначення $[G, L]$ називають дужками Пуассона. Звернемо також увагу, що в термінах квантової механіки можливість мати одночасно точні дані щодо двох фізичних величин, яким відповідають два оператора, є комутативність останніх.

Якщо за результатами дії оператора, наприклад, G на функцію f отримано ту ж саму функцію, помножену на деяку сталу (k):

$$G f = k f,$$

то остання називається власним значенням, а функція (f) – власною функцією оператора G .

Власне значення оператора відповідає числу, яке з найбільшим ступенем імовірності можливо отримати за результатами вимірювання фізичного параметра, якому відповідає даний оператор.

3. Середнє статистичне значення будь-якої фізичної величини ($\bar{g}$), яке відповідає певному операторові (G), можливо отримати за допомогою наступного співвідношення:

$$\bar{g} = \frac{\int \varphi^* G \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

Зазначимо, що середні значення є дійсними числами навіть за умови, що оператор і хвильова функція комплексні.

4. Кожному фізичному параметру (координаті, імпульсу, енергії, тощо) відповідає свій лінійний оператор. Для знаходження такого оператора необхідно записати дану величину у відповідних координатах та імпульсах, потім залишити незмінними координати та час, а значення імпульсу та енергії замінити відповідними операторами. В класичній механіці є три найбільш важливих параметра: координата, імпульс, енергія. Відповідно, у квантовій механіці є три оператора: координати (множення на відповідну координату), імпульсу та енергії. Наприклад, для x -компоненти імпульсу p_x такий оператор має наступний вигляд:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x},$$

а для енергії

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}.$$

Виникає питання, чому момент імпульсу, який у класичній механіці дорівнює добутку mv , тобто залежить від часу, замінюється на вираз, де немає часу? Відповісти на дане питання можна наступним чином: по-перше, хвильова функція для стаціонарного стану явно не залежить від часу і, по-друге, імпульс

мікрочастинки, згідно із співвідношенням де Бройля, обернено пропорційний довжині хвилі:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Це і зумовлює вигляд рівняння для імпульсу.

5. Основним у квантовій теорії є рівняння Шредінгера, яке в загальному випадку має наступний вигляд:

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

а для стаціонарного стану, що не залежить від часу:

$$H\Psi = E\Psi.$$

Розв'язок даного рівняння дозволяє отримати власні функції оператора Гамільтона – хвильові функції та відповідні власні значення – енергії системи. Тобто завдання полягає в тому, щоб вірно записати рівняння Шредінгера, врахувати всі взаємодії, які можуть мати місце та знайти розв'язок отриманого диференціального рівняння.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. У чому полягають основні протиріччя, що виникли між деякими експериментальними даними, отриманими наприкінці позаминулого століття, і положеннями класичної механіки?
2. Які основні розбіжності між поняттями класичної і квантової теорії? Поясніть їх.
3. Наведіть і дайте пояснення основним постулатам квантової теорії.

РОЗДІЛ 7. ОСНОВНІ НАБЛИЖЕННЯ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ

Всі проблеми будови і реакційної здатності будь-яких хімічних, в тому числі і біологічно активних, сполук можна розв'язати у межах квантово-хімічних уявлень, враховуючи електростатичні (кулонівських) взаємодії між електронами і ядрами. (у загальному випадку такі взаємодії можуть бути також не електростатичними і магнітними; у межах даного курсу вони не розглядаються). Розв'язок відповідного рівняння дає змогу отримати Ш-функцію, що містить всеосяжну інформацію щодо властивостей і реакційної здатності молекулярних систем. Підготовка вихідного рівняння Шредінгера не пов'язане з будь-якими труднощами, вони виникають за його розв'язком: дане рівняння принципово не може бути точно розв'язане для системи, що перевищує три частинки (наприклад, ядро і два електрони). Найбільш важливими є саме багато електронні задачі. Розв'язок їх пов'язаний з рядом наближень; розглянемо їх.

7.1. Наближення Борна – Оппенгеймера

Складові оператора Гамільтона (H) у рівнянні Шредінгера (4.3.4) пов'язані, як відомо, з кінетичною енергією електронів (T_e) і ядер (T_j), а також потенціальною енергією ядер–ядерних (V_{jj}), електрон–ядерних (V_{ej}), і електрон–електронних (V_{ee}), кулонівських взаємодій:

$$H = T_e + T_j + V_{jj} + V_{ej} + V_{ee} \quad (7.1.1.)$$

У загальному випадку відповідне диференціальне рівняння для молекули, що включає десятки ядер і сотні електронів, достатньо складне. Спрощення його може ґрунтуватися на тому факті, що електрони значно легші за ядра (у співвідношенні 1 до 1836 для електрона і протона) і швидкість їх руху суттєво перевищує відповідне значення для ядра. Ядра “відчують” лише середнє значення електростатичного потенціалу, який створюється електронами, не встигаючи за змінами у розподілі електронної густини

Отже, суть наближення Борна–Оппенгеймера полягає в тому, що ядра практично не рухаються під час електронних переходів, тобто займають стале положення у просторі. У такому випадку кінетична енергія ядер дорівнює нулю (тому, що швидкість їх руху $v=0$) і потенціальна енергія ядер–ядерної взаємодії може бути розрахована окремо:

$$V_{jj} = \sum_{k < \ell}^N \sum_{\ell}^N \frac{Z_k Z_{\ell} e^2}{|R_k - R_{\ell}|}, \quad (7.1.2)$$

де N – кількість ядер, Z_k і Z_{ℓ} – заряд ядер k і ℓ , R_k і R_{ℓ} – відповідні радіуси-вектори. Наслідком розв'язку рівняння Шредінгера у даному наближенні є електронна енергія, а її сума з потенціалом ядерного остову дає змогу отримати загальну енергію молекули.

7.2. Само–узгоджене поле Хартрі–Фока

Оператор Гамільтона у рівнянні Шредінгера, з врахуванням наближення Борна–Оппенгеймера, складається з трьох частин: кінетичної енергії електронів, потенціальної енергії електрон–ядерних і електрон–електронних взаємодій. Остання взаємодія являє собою подвійну суму по всім комбінаціям пар електронів:

$$V_{ee} = \sum_{i < j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{i,j}},$$

де i, j – номери електронів, $r_{i,j}$ – відстань між ними. Це принципово не дозволяє знайти розв'язок рівняння. Виключити дану складову з рівняння не можна, тому що така дія приведе до значних помилок у результатах розрахунків. Дійсно, у випадку бензолу, наприклад, енергія електрон–електронного відштовхування досягає 90 000 кДж/моль, тобто величини, що дорівнює майже половині загальної енергії молекули. Ідея розв'язку даної проблеми Хартрі і Фоку, тому і має назву – метод Хартрі–Фока.

Величина потенціалу електрон–електронної взаємодії (V_{ee}) залежить від координат двох електронів – i, j . Якщо взяти до уваги середнє значення енергії відштовхування по всім положенням першого електрона (рисунок 7.2.1), то означена величина має залежати тільки від координат другого електрона

$$\left(\sum_i^n \left(\frac{e^2}{r_{i,j}} \right) \right)_{\text{середнє по } j}.$$

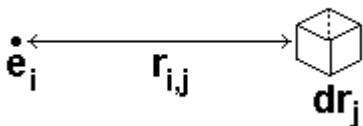


Рисунок 7.2.1. Модель для розрахунку енергії кулонівського відштовхування i -електрона (e_i) від середнього поля j -електрона (dr_j), $r_{i,j}$ – відстань.

У такому разі гамільтоніан (H) складається з суми одноелектронних частин (H_i^r):

$$H = \sum_i H_i^r, \quad (7.2.1)$$

його власна функція (Ψ) являє добуток одно електронних складових (ϕ_i)

$$\Psi = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_n, \quad (7.2.2)$$

а загальна електронна енергія (E) дорівнює сумі відповідних одноелектронних (E_i) компонент:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n. \quad (7.2.3)$$

Одноелектронні компоненти енергії включають кінетичну енергію електрона, потенціальну енергію, зумовлену тяжінням до ядерного остову, і подвійний потенціал відштовхування. Подвійний тому, що така взаємодія враховується двічі – перший раз у варіанті i, j , а другий – j, i .

Середня енергія відштовхування електронів (кулонівського інтеграла $J_{i,j}$) обчислюється доволі просто:

$$J_{i,j} = \left(\frac{e^2}{r_{i,j}} \right)_{\text{середнє по } i,j} = \iint \frac{\phi_i^2 e^2 \phi_j^2}{r_{i,j}} dr_i dr_j \quad (7.2.4)$$

Для розрахунку інтеграла $J_{i,j}$ необхідно задати одноелектронні хвильові функції ϕ_i . Вони, у свою чергу, мають бути отримані внаслідок розв'язку рівняння Шредінгера. Тобто, функції повинні бути відомі до того моменту, як ми їх маємо отримати. Дану перепону долають за допомогою ітераційних процедур: спочатку задають пробні функції, розраховують значення інтегралів $J_{i,j}$, підставляють їх до модифікованого рівняння Шредінгера (рівняння Фока, $F\Psi = E\Psi$), розв'язують його, отримують нові хвильові одноелектронні функції ϕ_i . На їх основі обраховують нові значення кулонівського інтеграла, знову розв'язують рівняння Фока. Означена процедура повторюється до того моменту

поки задані і отримані внаслідок розв'язку рівняння хвильові функції не співпадуть. Даний метод має назву пошуку самоузгоджених функцій, або самоузгодженого поля (СУП). Метод не гарантовано від помилок: немає гарантії, що ітераційна процедура буде обов'язково збігатися, а не розходитися. Але іншого підходу просто немає. На практиці процедура пошуку самоузгодженого розв'язку доволі швидко збігається.

Виникає ще одна проблема, пов'язана з так званою енергією кореляції електронів: електрони “відчують” одне одного, положення одного електрона залежить від розташування інших. Дане явище зумовлене ефектом їх кулонівського відштовхування; тобто, рух електронів корельований (залежить від руху сусідніх електронів). Наближення Хартрі–Фока даного ефекту не враховує. Енергія електронної кореляції – це важлива компонента квантово-хімічних розрахунків, особливо у випадку розрахунку окисно-відновних потенціалів, забарвлення речовин тощо. Ця енергія частково враховується за допомогою метода конфігураційної взаємодії, основні положення якого розглянемо у подальшому.

7.3. Метод варіацій

Даний метод спрямовано на пошук такої хвильової функції, яка дозволить отримати енергетичні показники молекули, у найбільшому ступені наближені до експериментальних значень.

Припустимо, що рівняння Шредінгера для певної молекули (системи молекул) розв'язано; отримана хвильова функція (Ψ) і відповідна енергія (E). Експериментальне значення енергії, що має відповідати розрахованому, дорівнює E_0 . У такому випадку згідно варіаційного принципу між наближеним (E) і точним (E_0) значеннями енергії повинно спостерігатися наступне співвідношення:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau} \geq E_0 \quad (7.3.1)$$

Тобто, наближене значення енергії ніколи не може бути меншим у порівнянні з експериментальним. Дійсно, модель (розрахована хвильова функція і енергія відображують стан саме моделі) ніколи не може бути кращою за реальну сполуку.

Хвильова функція квантової теорії як правило є лінійною комбінацією інших функцій (ϕ_i) з певним набором коефіцієнтів c_i (або параметрів).

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (7.3.2)$$

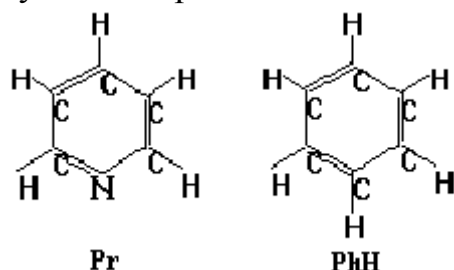
Задача розрахунку полягає у пошуку таких значень параметрів, які максимально наближають дану хвильову функцію до точної. Такий пошук пов'язаний з мінімізацією енергії по даним параметрам (c_i):

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0. \quad (7.3.3)$$

7.4. Метод збурень

Якщо варіаційний метод пов'язаний з пошуком оптимального вигляду хвильової функції, то метод збурень дозволяє отримати розв'язок рівняння Шредінгера завдяки апроксимації гамільтоніану.

Вивчення будови хімічних сполук, їх властивостей і реакційної здатності методами квантової хімії можна пов'язати з певними збуреннями інших молекул, або атомів, розв'язок рівняння для яких відомий. Наприклад, необхідно знайти розв'язок квантово-хімічної задачі для позитивно зарядженого іону гелію (He^+). Такий іон аналогічно атому гідрогену має один електрон у стані $1s$, але у іншому електростатичному полі: для першого $+1$, а для другого $+2$. Саме це зумовлює різні потенціали іонізації: для атома гідрогену $13,5$, а катіону гелію



$54,2$ еВ. Для розрахунку електронної будови катіону гелію можна використати, у першому наближенні, гамільтоніан атома гідрогену, додавши певне збурення, зумовлене іншим електростатичним полем. Піридин (Pr), наприклад, можна розглядати як збурену молекулу бензолу (PhH), в якому один із атомів

карбону разом з гідрогеном замінено атомом нітрогену.

Таким чином, у випадку методу збурень задають наближений вигляд гамільтоніану

$$H = H_0 + \lambda \cdot H', \quad (7.4.1)$$

де H_0 – гамільтоніан, пов'язаний зі схожою молекулою, або атомом, для якого вже відомий розв'язок рівняння і відповідні хвильові функції ψ_0 , λ – деякий параметр, а добуток $\lambda \cdot H'$ – збурення, що значно менше у порівнянні з H_0 . Такий підхід дає можливість знайти вигляд хвильової функції ψ , складовою якої виступає функція ψ_0 .

Зазначені методи дозволяють наближено обчислювати енергію, фізичні і хімічні властивості молекули, але для цього необхідно задати початкову хвильову функцію. Щодо останнього відомо два наближення: метод молекулярних орбіталей (МО) та валентних зв'язків (ВЗ).

Метод валентних зв'язків розроблено значно раніше теорії молекулярних орбіталей. З точки зору хімічної будови метод ВЗ більш наочний, дозволяє зберігати за окремими валентними станами їх індивідуальні властивості. Але останнім часом більш широко використовується метод МО, що зумовлено простотою математичного аналізу.

Метод молекулярних орбіталей розглядає молекулу як єдину частинку і використовує основні ідеї, пов'язані з будовою атома. Наприклад, енергетичний

стан атома характеризується набором атомних орбіталей, в молекулі їм відповідають молекулярні орбіталі. Різниця полягає лише в тому, що для останніх орбіталей включає не один центр, як в атомі, а декілька. Хвильова функція в методі МО, як і для атома, характеризує стан одного електрону, і дозволяє обчислити імовірність знаходження електрону в тому чи іншому місці простору. Згідно з принципом Паулі, на кожній орбіталі може знаходитися два електрона з протилежно направленими спінами. Зазначені риси концептуально відрізняють обидва методи між собою, але слід зазначити, що результати, які вони дозволяють отримати, однакові.

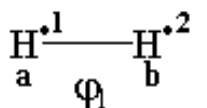
7.5. Метод валентних зв'язків

В основу методу покладені ідеї Косселя і Льюїса щодо електронної пари, як основи, що зумовлює утворення хімічного зв'язку. Розглянемо основні принципи даного метода на прикладі молекули водню.

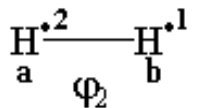
Складова рівняння Шредінгера, що пов'язана з потенціальною енергією, включає, в випадку даної молекули, шість компонент: дві зумовлені кулонівською взаємодією двох електронів зі «своїми» протонами ($\frac{e^2}{r_{a1}}$ і $\frac{e^2}{r_{b2}}$), дві

– такою ж взаємодією з сусіднім ($\frac{e^2}{r_{a2}}$ і $\frac{e^2}{r_{b1}}$) і дві останні – відштовхуванням між

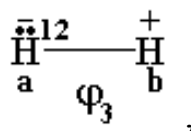
ядрами ($\frac{e^2}{R_{ab}}$) і між двома електронами ($\frac{e^2}{r_{12}}$), де r_{a1} , r_{a2} , r_{b1} , r_{b2} , R_{ab} , і r_{12} – відстані між електронами 1 і 2 і відповідними ядрами а і b.



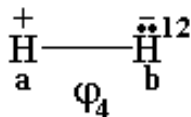
У випадку, якщо атоми а і b розташовані відносно далеко один від одного (у порівнянні з довжиною Н–Н зв'язку в молекулі водню, довжина даного зв'язку близько 0,075 нм), маємо структуру $\text{H}_a(1) + \text{H}_b(2)$, де $\text{H}_a(1)$ означає, що електрон 1 знаходиться тільки навколо ядра а, $\text{H}_b(2)$ – електрон 2 поряд з ядром b. Відомо, що розрізнити електрони між собою неможливо, тому можемо переставити їх місцями і отримати наступну структуру:



Поряд з наведеними електронними конфігураціями H_2 можливі і іонні стани, в яких обидва електрони розташовані поряд з ядром а



або b



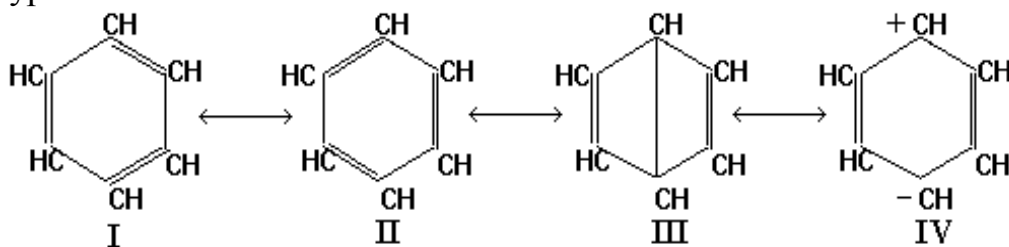
з відповідними хвильовими функціями φ_3 і φ_4 .

Якщо зменшувати відстань між ядрами a і b, електрони починають взаємодіяти між собою і виділити з наведених структур певну конфігурацію неможливо. Тому, для опису стану молекули (Ψ) логічно взяти комбінацію всіх розглянутих конфігурацій:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4$$

Результати квантово-хімічних розрахунків у даному наближенні свідчать, що коефіцієнти $c_1=c_2$ і $c_3=c_4$. Так і повинно бути тому, що відповідні структури подібні. Два перших коефіцієнта значно більші двох інших: якщо припустити, що c_1 дорівнює одиниці, то c_3 дорівнює 0.158, тобто внесок іонних структур до ковалентної дорівнює, приблизно, 16%.

Молекулу бензолу у даному наближенні можна відобразити наступними структурами:



Формула III має назву структури Дьюара, а IV – відповідає одному з полярних станів молекули. Таких структур декілька, вони називаються *резонансними*. Перехід між ними позначається стрілочкою в обох напрямках ($\leftrightarrow$), що відрізняє його від хімічної рівноваги. Кожна окрема структура не відповідає молекулярній будові бензолу, це лише моделі, сукупність яких дає змогу описати властивості даної молекули.

7.6. Метод молекулярних орбіталей

У наближенні молекулярних орбіталей для звичайного ковалентного зв'язку, утвореного двома електронами, кожному з яких відповідає своя одно електронна хвильова функція ψ_1 і ψ_2 , загальна молекулярна функція ($\psi_{(m)}$) має вигляд добутку:

$$\Psi_{(m)} = \Psi_1 \Psi_2 \quad (7.6.1)$$

Для молекули або атомів, що включають n електронів, загальна хвильова функція ($\Psi_{(m)}$) повинна виглядати наступним чином:

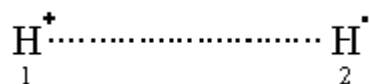
$$\Psi_{(m)} = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3 \cdots \Psi_n \quad (7.6.2)$$

Окремі одноелектронні хвильові функції записуються у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей (дане наближення має аббревіатуру ЛКАО по першим літерам):

$$\Psi_j = \sum_i c_i \phi_i \quad (7.6.3)$$

де c і ϕ – коефіцієнти і атомні орбіталі, відповідно.

Розглянемо у цьому наближенні електронну будову молекулярного іону водню H_2^+ . Для знаходження енергетичного стану H_2^+ побудуємо хвильову функцію іону у вигляді лінійної комбінації $1s$ - функцій атомів гідрогену (ϕ_{1s} , табл. 5.2.1). Припустимо, що відстань між катіоном гідрогену H^+ (протоном, ядро 1) та другим атомом H (ядро 2) настільки велика, що єдиний електрон, позначений крапкою, знаходиться тільки поряд з ядром 2:



Атомні орбіталі першого і другого атомів відповідають, як зазначено вище, функціям $1s$, тобто:

$$\Psi_{(1)} = \phi_1^{1s} \quad \text{і} \quad \Psi_{(2)} = \phi_2^{1s} \quad (7.6.4)$$

Якщо зменшувати відстань між ядрами 1 та 2, то можна вважати, що в результаті отримаємо одноелектронну молекулярну хвильову функцію $\Psi_{(m)}$, що включає дві атомні функції ($\Psi_{(1)}$ і $\Psi_{(2)}$):

$$\Psi_{(m)} = c_1 \Psi_{(1)} + c_2 \Psi_{(2)}, \quad (7.6.5)$$

де c_1 та c_2 – коефіцієнти, що мають бути розраховані.

Гамільтоніан молекулярного водню ($H_{(m)}$) повинен складатися з суми відповідних частин для атомів гідрогену $H_{(1)}$ та $H_{(2)}$, вигляд яких відомий (рівняння 5.1.2), та додаткової складової ($\frac{e^2}{R_{12}^2}$, де R_{12} – відстань між ядрами), зумовленої кулонівським відштовхуванням першого протона від другого.

$$H_{(m)} = H_{(1)} + H_{(2)} - \frac{e^2}{R_{12}^2} \quad (7.6.6)$$

Необхідно знайти розв'язок відповідного рівняння Шредінгера:

$$H_{(m)} \Psi_{(m)} = E \Psi_{(m)} \quad (7.6.7)$$

Помножимо його з лівої сторони на комплексно спряжену функцію, зведемо обидві частини до однієї і візьмемо інтеграл.

$$\int \Psi_{(m)}^* (H_{(1)} + H_{(2)} - E) \Psi_{(m)} d\tau = 0. \quad (7.6.8)$$

Легко впевнитися у тому, що після підстановки $\Psi_{(m)}$ у вигляді ЛКАО (7.6.5) та розкриття дужок отримаємо декілька інтегралів, які позначимо літерами H і S з відповідними індексами:

$$\int \varphi_1^{1s} \mathbf{H}_{(1)} \varphi_1^{1s} d\tau = H_{11}, \quad (7.6.9)$$

$$\int \varphi_2^{1s} \mathbf{H}_{(2)} \varphi_2^{1s} d\tau = H_{22}, \quad (7.6.10),$$

$$\int \varphi_1^{1s} \mathbf{H}_{(2)} \varphi_2^{1s} d\tau = H_{12}, \quad (7.6.11, a)$$

або

$$\int \varphi_2^{1s} \mathbf{H}_{(2)} \varphi_1^{1s} d\tau = H_{21}, \quad (7.6.11, б)$$

$$\int \varphi_1^{1s} \varphi_1^{1s} d\tau = S_{11}, \quad (7.6.12)$$

те ж саме для функції φ_2^{1s} під знаком інтеграла – S_{22} .

$$\int \varphi_1^{1s} \varphi_2^{1s} d\tau = S_{12} \quad (7.6.13, a)$$

або

$$\int \varphi_2^{1s} \varphi_1^{1s} d\tau = S_{21}. \quad (7.6.13, б)$$

Природно, що $H_{11} = H_{22}$, $H_{12} = H_{21}$, $S_{12} = S_{21}$, $S_{11} = S_{22} = 1$, остання рівність зумовлена тим, що функції φ_1^{1s} і φ_2^{1s} нормовані. Враховуючи це після підстановки до (7.6.8) отримаємо:

$$c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2 c_1 c_2 H_{12} - c_1^2 E S_{11} - c_2^2 E S_{22} - 2 c_1 c_2 E S_{12} = 0. \quad (7.6.14)$$

Коефіцієнти c_1 і c_2 розраховують на підставі варіаційного принципу, саме за цієї умови відповідна функція дасть можливість отримати енергію E , у найбільшому ступені наближену до експериментального значення. Скористаємося для цього умовою 7.3.3, згідно якої необхідно взяти похідні рівняння 7.6.14 по коефіцієнтам і прирівняти їх до нуля. Внаслідок отримаємо два рівняння; для похідної по c_1 :

$$2 c_1 H_{11} + 2 c_2 H_{12} - 2 c_1 E S_{11} - 2 c_2 E S_{12} = 0, \quad (7.6.15)$$

або

$$c_1 (H_{11} - E S_{11}) + c_2 (H_{12} - E S_{12}) = 0. \quad (7.6.16, a)$$

У випадку c_2 :

$$c_1 (H_{12} - E S_{12}) + c_2 (H_{22} - E S_{22}) = 0. \quad (7.6.16, б)$$

Таким чином, отримано систему двох рівнянь 7.6.16, що мають назву *вікові рівняння*. Розв'язок вікових рівнянь дозволяє отримати значення коефіцієнтів; величини інтегралів H_{11} , H_{12} , S_{12} можна визначити окремо. Система рівнянь 7.6.16 має розв'язок, що не дорівнює нулю, тільки у тому випадку, якщо детермінант, складений із множників при коефіцієнтах, дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \mathbf{5.6.17}$$

Якщо розкрити детермінант, пам'ятаючи що $H_{11} = H_{22}$, $H_{12} = H_{21}$, $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{12} = S_{21} = S$ отримаємо:

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - E S)^2 = 0, \quad (7.6.18)$$

тобто

$$(H_{11} - E) + (H_{12} - E S) = 0 \quad (7.6.19, a)$$

та

$$(H_{11} - E) - (H_{12} - E S) = 0. \quad (7.6.19, б)$$

З рівняння 7.3.19, а знаходимо:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad (7.6.20, \text{ а})$$

а з 7.6.19, б:

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}. \quad (7.6.20, \text{ б})$$

Підставимо значення енергії E_1 до рівнянь 7.6.16. Після нескладних перетворень отримаємо $c_1 = c_2$. Знайдемо нормуючий множник функції $\psi_{(m)}$:

$$\int |\psi_{(m)}|^2 d\tau = 1,$$

тобто

$$\int (c_1 \varphi_1^{1s} + c_2 \varphi_2^{1s})^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S_{12} \quad (7.6.21)$$

Взято до уваги той факт, що функції φ_1^{1s} та φ_2^{1s} – нормовані, тобто

$$\int |\varphi_1^{1s}|^2 d\tau = 1.$$

Те ж саме для функції φ_2^{1s} , а величина S_{12} відповідає інтегралу 7.6.13. За даними умовами отримаємо:

$$c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S_{12} = 1.$$

Звідки, враховуючи той факт, що $c_1 = c_2$:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}. \quad (7.6.22)$$

Тобто, за умови $E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$, отримаємо першу молекулярну хвильову функцію:

$$\psi_m^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\varphi_1^{1s} + \varphi_2^{1s}). \quad (7.6.23, \text{ а})$$

Схожий розрахунок для $E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$ дає змогу отримати другу молекулярну хвильову функцію:

$$\psi_m^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\varphi_1^{1s} - \varphi_2^{1s}) \quad (7.6.23, \text{ б})$$

Значення енергій для атомних орбіталей φ_1^{1s} і φ_2^{1s} однакові для обох функцій, а в результаті утворення молекулярного іона H_2^+ отримаємо два значення енергії E_1 і E_2 , причому один з них відповідає меншому значенню (E_1 , величини інтегралів H_{11} та H_{12} приймають від'ємні значення, як свідчать результати їх розрахунків).

Проведемо розрахунок розподілу електронної густини, що відповідає молекулярним орбіталям $\psi_m^{(1)}$ і $\psi_m^{(2)}$, для зручності опустимо індекси 1s для атомних функцій φ :

$$\int (\psi_m^{(1)})^2 d\tau = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} \int (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2) d\tau, \quad (7.6.24, \text{ а})$$

$$\int (\psi_m^{(2)})^2 d\tau = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} \int (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 - 2\varphi_1\varphi_2) d\tau. \quad (7.6.24, \text{ б})$$

Внаслідок утворення молекули до розподілу густини, що відповідає окремим атомам, у випадку молекулярної функції $\psi_m^{(1)}$ додається величина, пов'язана з інтегралом перетинання S_{12} ($\int \phi_1 \phi_2 d\tau$, рівняння 7.6.24, а), а щодо функції $\psi_m^{(2)}$ – вона віднімається. Тобто, при утворенні молекулярного іона H_2^+ електронна густина між ядрами 1 і 2, що розрахована за функцією $\psi_m^{(1)}$, підвищується у порівнянні з відповідними значеннями для окремих атомів, що і є причиною утворення зв'язку. Для орбіталі $\psi_m^{(2)}$, навпаки, електронна густина між атомами зменшується у порівнянні з окремими атомами, що відповідає протилежному процесу – розпорошенню молекули (рис.7.6.1). Саме тому перша функція має назву зв'язуюча, а друга $\psi^{(2)}$ – розпорошуюча.

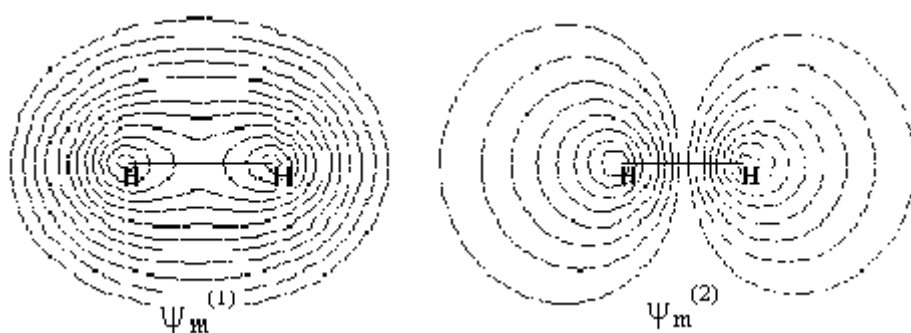


Рисунок 7.6.1. Контури граничної поверхні розподілу електронної густини, що відповідають: $\psi_m^{(1)}$ – зв'язуюча хвильова функція і $\psi_m^{(2)}$ – розпорошуюча.

Як і у випадку атома, заповнення молекулярних орбіталей електронами починається з нижньої, тобто тієї, яка відповідає меншому значенню енергії – E_1 (рис. 7.6.2).

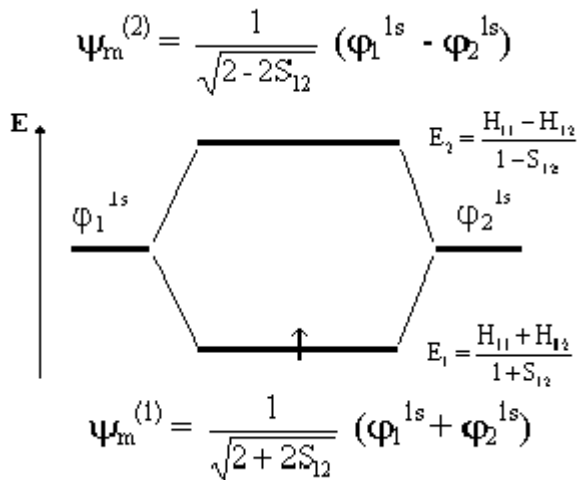


Рисунок 7.6.2. Спектр енергій молекулярного іону водню; означені відповідні молекулярні орбіталі і їх

енергії

Зупинимося на двох важливих висновках, що є наслідком результатів розрахунків. Перший – утворення хімічного зв'язку зумовлене підвищенням електронної густини між атомами. На користь даного висновку свідчать і результати розрахунків значень енергії в залежності від відстані між ядрами іона (рис.7.6.3). Дійсно, у випадку функції $\psi_m^{(1)}$ спостерігається мінімум енергії, зумовлений утворенням стабільного іона, у випадку $\psi_m^{(2)}$ характер залежності інший – має місце тільки зменшення енергії з виходом на полицку. Положення останньої відповідає сумі енергій протона і атома гідрогену.

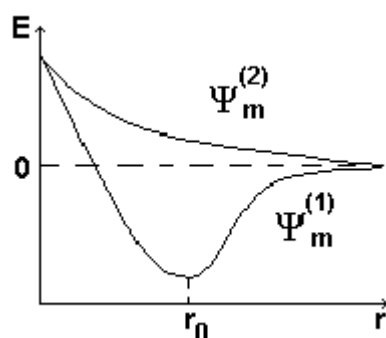


Рисунок 7.6.3. Графік залежності енергії (E) від відстані (r) між протонами у молекулярному іоні водню; означена енергія, що дорівнює нулю, і величина рівноважної відстані (r_0).

Другий висновок – внаслідок розв'язку рівняння Шредінгера за умови використання лінійної комбінації атомних функцій, як стартової хвильової функції, і варіаційного принципу отримано систему вікових рівнянь, що містить невідомі коефіцієнти і енергії (значення інтегралів H і S розраховуються окремо). Значення орбітальних енергій дає можливість отримати детермінант, складений з відповідних частин системи рівнянь, а величини коефіцієнтів – розв'язок самої системи з урахуванням того факту, що кінцева хвильова функція має бути нормована. Саме у цьому полягає підхід, покладений в основу практично всіх методів, пов'язаних з наближенням МО ЛКАО – молекулярні орбіталі у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей.

7.7. Спрямованість хімічного зв'язку та еквівалентні орбіталі

Хімічний зв'язок в молекулі, як вже було зазначено, є наслідком взаємодії електронів, що утворюють електронну пару з протилежно спрямованими спінами; зв'язок має утворюватися у напрямку максимального перекривання орбіталей, а ступень перекривання визначається інтегралом S_{ij} (рівняння 7.6.13).

Електронна конфігурація карбону відповідає наступній $1s^2 2s^2 2p^2$. На підставі такої будови електронної оболонки можливо очікувати утворення молекул, що зумовлені двома зв'язками з кутом між ними 90° . Для переважної більшості сполук маємо справу з чотирьохвалентним карбоном та тетраедричною просторовою будовою. Зазначені зв'язки, природно, мають утворювати чотири непарні електрони. Відповідний стан атома карбону виникає за рахунок збудження його електронів до конфігурації $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, що потребує приблизно 406 кДж/моль енергії. Але у цьому випадку три р-орбіталі утворювали три зв'язки під прямими кутами одна до одної, а сферична s-орбіталь – зв'язок у невизначеному напрямку, що не узгоджується з експериментом. Можна припустити, що маємо справу не з окремими s- і р-орбіталями (ϕ_{2s} і ϕ_{2p}), а з їх лінійною комбінацією:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}), \quad (7.7.1)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}), \quad (7.7.2)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}), \quad (7.7.3)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}). \quad (7.7.4)$$

Нові орбіталі $\psi_1 - \psi_4$, що побудовано з однієї 2s – і трьох 2p- атомних орбіталей, утворюють чотири sp^3 -еквівалентні або гібридизовані зв'язки у напрямку до вершин тетраедру. Вони краще відповідають будові сполук карбону. Коефіцієнт 1/2 у наведених співвідношеннях є нормуючим множником.

Аналогічно можна побудувати комбінацію і однієї s- та двох р-орбіталей:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y}), \quad (7.7.5)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y}), \quad (7.7.6)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y}). \quad (7.7.8)$$

Отримані sp^2 -еквівалентні орбіталі утворюють зв'язки лінійних молекул, наприклад, етилену, в якому один з подвійних зв'язків між карбоном зумовлений перекриванням $2p_z$ - електронів обох атомів. Останній є симетричним відносно площини, перпендикулярної до напрямку зв'язку і має назву π -зв'язку (рисунок 7.7.1 г), а три інших мають циліндричну симетрію відносно осі, що з'єднує атоми, мають назву σ - зв'язків (рисунок 7.7.1 а–в), вони утворені за рахунок sp^2 -еквівалентних орбіталей.

Утворення гібридних орбіталей притаманно електронам не тільки карбону, а й іншим атомам, наприклад, бору, нітрогену, оксигену тощо. Саме на основі утворення еквівалентних орбіталей пояснюються зв'язки у молекули гідриду бору BH_3 , збуджений стан електронів якого має конфігурацію $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$. У молекулі аміаку три еквівалентні N–H зв'язки з кутом у 104.5° , електронна оболонка атома нітрогену відповідає збудженому стану $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$. Одна s- та три p-орбіталі утворюють чотири еквівалентні sp^3 -орбіталі, які зумовлюють три N–H зв'язки, а на четвертій знаходиться електронна пара, що дає можливість утворення ще одного додаткового зв'язку (сполуки амонію, комплекси з іонами металів). Те ж саме має місце для атома оксигену в молекулі води, O–H зв'язок якої зумовлений чотирма sp^3 -орбіталями, з яких дві утворюють означені O–H зв'язки, а ще на двох знаходяться дві неподілені пари електронів і створюють умови для виникнення водневих зв'язків.

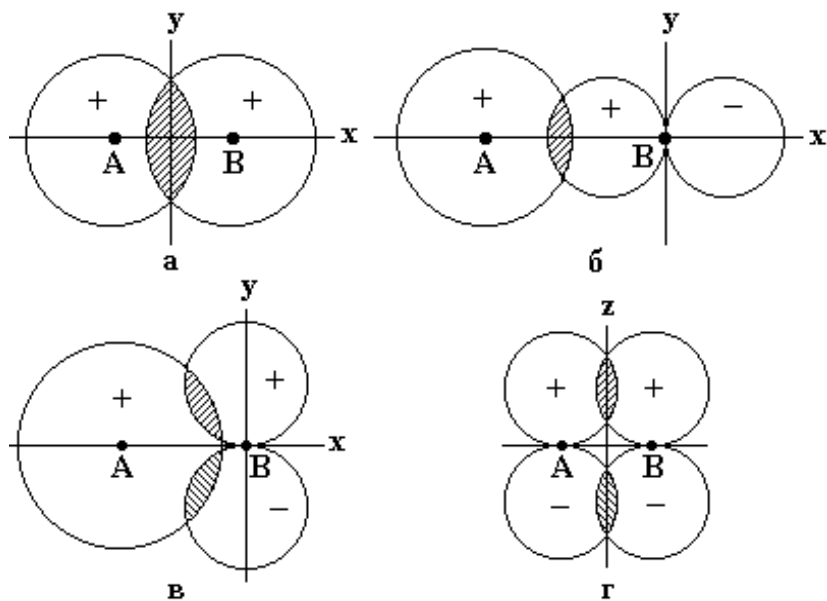


Рисунок 7.7.1. Схема перетинання s- і p- атомних орбіталей з утворення σ - (а–в) і π - (г) зв'язків.

Хімічні зв'язки, що утворені атомами, електронно-негативні властивості яких приблизно однакові (тобто здатність атома приєднувати додатковий

електрон з утворенням аніона) мають назву *ковалентні*. Електронна густина, що зумовлює зв'язок, має найбільше значення приблизно на його середині. Але хімічні зв'язки багатосторонні, положення максимуму електронної густини уздовж зв'язку визначається здатністю ядер притягувати або віддавати електрони, тобто їх електронно–негативними властивостями. За умови, що максимум електронної густини зміщується з центру, утворюється *полярний (іонний)* зв'язок, ступінь полярності визначається величиною зазначеного зсуву. Електронна пара, що зумовлює утворення зв'язку між атомами, може надаватися одним з них. Тобто, один з атомів координує (розташовує) поряд з собою інший. Такі зв'язки мають назву *координаційні*. Водневий є одним із варіантів таких зв'язків. Таким чином, поділ хімічних зв'язків на іонні, ковалентні, водневі координаційні та інші достатньо умовний, але він важливий для пояснення властивостей сполук.

Висновки

1. Всі проблеми будови і реакційної здатності будь-яких хімічних сполук можна розв'язати у межах квантово-хімічних уявлень, враховуючи електростатичні (кулонівські) взаємодії між електронами і ядрами. Розв'язок відповідного рівняння дає змогу отримати Ψ -функцію, що містить всю інформацію щодо властивостей і реакційної здатності молекулярних систем.
2. Підготовка вихідного рівняння Шредінгера не пов'язане з будь-якими труднощами, вони виникають при його розв'язку: дане рівняння принципово не може бути точно розв'язане для системи, що перевищує три частинки.
3. Розв'язок багатеелектронної задачі пов'язаний з двома наближеннями: Борна–Оппенгеймера і Хартрі–Фока. Спосіб розв'язку зумовлений варіаційним принципом. Все це приводить до побудови вікового детермінанту і до ітераційного методу розв'язку задачі; можливо також застосування методу збурень.
4. Молекула у таких розрахунках може розглядатися як єдине ціле (метод молекулярних орбіталей), або як така, що побудована з певних атомів (метод валентних зв'язків).
5. Хімічний зв'язок в молекулі є наслідком взаємодії електронів, що утворюють електронну пару з протилежно спрямованими спінами; зв'язок має утворюватися у напрямку максимального перекривання орбіталей. Положення електронної пари по відношенню до ядер, її походження визначає природу зв'язку: ковалентні, іонні, координаційні тощо.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. В чому полягає наближення Борна-Оппенгеймера, якими компонентами у рівнянні Шредінгера дане наближення дає змогу нехтувати?
2. Які складові рівняння Шредінгера принципово не дозволяють провести його розв'язок у випадку багатоелектронної молекули? Як означені проблеми розв'язуються за допомогою процедури пошуку самоузгодженого рішення?
3. Що таке енергія кореляції електрона?
4. Чи може наближене значення енергії молекули бути меншим за експериментальну величину?
5. Яким чином метод варіацій застосовується у квантово-хімічних розрахунках?
6. Що таке метод збурень, як за його допомогою можна розв'язувати хімічні задачі?
7. У чому полягають методи молекулярних орбіталей і валентних зв'язків? Який вигляд і чому має хвильова функція у випадку даних методів?
8. Визначте основні етапи виникнення вікових рівнянь, як вони розв'язуються?
9. Як проводити розрахунок коефіцієнтів у розкладі молекулярної хвильової функції по атомним орбіталям, як отримати величини заряду на атомах і порядок зв'язку між атомами?
10. Дайте ознаку основного і збудженого станів, обґрунтуйте дані стани з огляду на енергію молекул.
11. Який вигляд має залежність енергії молекули від відстані між атомами для основного і збудженого станів? Обґрунтуйте відповідь.
12. Чим зумовлена спрямованість хімічного зв'язку? Що таке еквівалентні орбіталі? Наведіть приклади.
13. Що таке ковалентні, іонні і координаційні зв'язки? Розгляньте їх на прикладах.

РОЗДІЛ 8. ОБЧИСЛЮВАЛЬНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ

8.1. Узагальнений підхід, метод *ab-initio*

Одноелектронна модель будови молекулярного іона водню, що розглянута вище у наближенні МО ЛКАО (розділ 7), може бути узагальнена на випадок молекулярної системи, яка містить m ядер і n електронів. Дійсно, враховуючи наближення Борна – Оппенгеймера та Хартрі – Фока, підстановкою хвильової функції до рівняння Фока отримаємо наступне співвідношення, аналогічне 7.6.8:

$$\int (\sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}})^* (\sum_{\mathbf{i}} F_{\mathbf{i}} - E) \sum_{\ell} c_{\ell} \phi_{\ell} d\tau = 0, \quad (8.1.1)$$

де $F_{\mathbf{i}}$ – компоненти оператора Хартрі – Фока, c і ϕ – коефіцієнти і функції у розкладі МО ЛКАО.

Після спрощення отримаємо ряд інтегралів $F_{i,i}$, $F_{i,j}$, $S_{i,i}$, $S_{i,j}$; вони схожі до інтегралів 7.6.9 – 7.6.13.

Згідно наближенню Хартрі – Фока на початку розрахунку необхідно задати базисні функції (функції ϕ у розкладі МО ЛКАО). На цьому етапі можливо декілька варіантів:

- задаються воднеподібні функції, що являють собою поліноми Лягерра (табл. 5.2.1);
- використовуються слейтеровські функції, радіальна частина яких має вигляд $r^{n-1} \cdot e^{-e r}$, де n – головне квантове число, e – стала, характерна для даного атома;
- застосовуються функції Гауса вигляду $e^{-\eta r^2}$, де η – стала, r – радіальна координата. Зазначимо, що у рафінованих розрахунках використовуються комбінації гаусових функцій.

Після розрахунку усередненого кулонівського відштовхування і підстановки відповідних значень до рівняння Фока (або фокіана, див. розділ 7.2) отримаємо з урахуванням варіаційного принципу систему вікових рівнянь і відповідний детермінант:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & F_{13} - ES_{13} & \dots & F_{1n} - ES_{1n} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{22} - ES_{22} & \dots & \dots & F_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} - ES_{n1} & \dots & \dots & \dots & F_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} = 0 \quad 6.1.2$$

Внаслідок розв'язку 8.1.2 маємо набір орбітальних енергій (E_i), а підстановка їх до системи вікових рівнянь, враховуючи умови нормування хвильової функції, дає відповідні коефіцієнти c_{ij} у розкладі МО ЛКАО. Далі процедура повторюється в ітераційному циклі за умови отримання самоузгодженої хвильової функції.

У цьому полягає суть найвищого рівня квантово-хімічних розрахунків, що має назву *ab-initio* (від початку) або неемпіричного.

8.2. Електронна конфігурація і взаємодія конфігурацій

Наслідком розв'язку рівняння Фока, щодо $2n$ -електронної системи є $2n$ орбіталі (спін-орбіталі) і, пов'язані з ними дискретні енергії (ϵ_i). Для основного стану молекули (найбільш стабільного, що відповідає меншому значенню енергії) отримаємо наступну електронну конфігурацію:

$$\Psi_1^2 \Psi_2^2 \Psi_3^2 \dots \Psi_n^2, \quad (8.2.1)$$

де нижній індекс молекулярної Ψ -орбіталі означає її номер, а верхній – кількість електронів.

Електронна конфігурація для чотирьохелектронної молекули схематично може бути відображена на рис. 8.2.1, а.

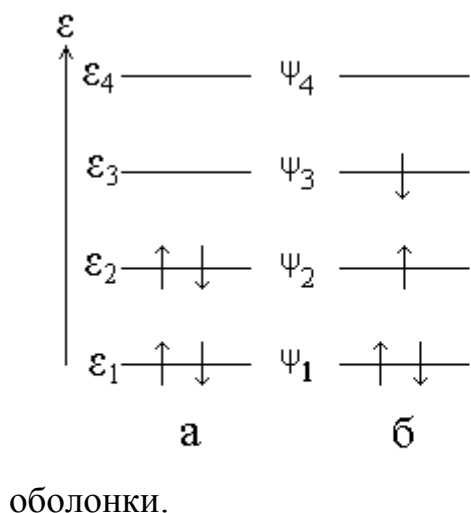


Рисунок 8.2.1. Діаграма енергетичних рівнів молекули; $\epsilon_1 - \epsilon_4$ орбітальні енергії, $\Psi_1 - \Psi_4$ – молекулярні хвильові функції; а – закриті оболонки, б – відкриті

За умови, що всі електрони парні, тобто на кожному електронному рівні знаходиться по два електрона з протилежно спрямованими спінами (тому і назва – спін-орбіталі), маємо справу з закритими електронними оболонками. У такому випадку мультиплетність стану ($M=2S+1$, де S – сумарне значення спіну) дорівнює одиниці (сінглетний стан, $S=0$). Якщо кількість електронів не парна, маємо відкриті оболонки (рисунок 8.2.1, б).

Збільшення кількості непарних електронів призводить до підвищення мультиплетності електронної конфігурації: два непарних електрона – триплет ($S=1$), три непарних електрона – квартет ($S=\frac{3}{2}$) тощо. Електронна конфігурація відповідає основному стану молекули за умови, що електрони заповнюють орбіталі, починаючи з найменшої енергії (рисунок 8.2.1, а). Внаслідок електронних переходів утворюються збуджені стани молекули (рисунок 8.2.2).

Рисунок 8.2.2. Діаграма збуджених електронних станів молекули; а – збуджений сінглетний стан ($M = 1$), конфігурація $\Psi_1^2 \Psi_2^1 \Psi_3^1$, б – збуджений триплетний стан ($M = 3$), конфігурація $\Psi_1^2 \Psi_2^1 \Psi_4^1$ орбіталях антипаралельні.

Енергія збуджених станів молекул з однією електронною конфігурацією пов'язана з мультиплетністю: меншу енергію має такий стан, мультиплетність якого максимальна (правило Гунда). Наприклад, якщо порівнювати енергію сінглетного і триплетного збуджених станів для електронної конфігурації,

представленої на рис. 8.2.2 а, то триплетна конфігурація має меншу енергію у порівнянні з сінглетною, спіни електронів для якої на другій і третій.

Внаслідок розрахунку отримаємо набір молекулярних орбіталей, частина з яких заповнена електронами, а частина – не заповнена; перша група орбіталей має назву **заповнені**, а друга – **вакантні**, або **віртуальні**. У такому випадку, як зазначено вище, маємо одну електронну конфігурацію, що відповідає основному стану молекули. Додаткові електронні конфігурації можна отримати, розташовуючи електрони на всіх орбіталях (заповнених і віртуальних). Лінійна комбінація отриманих конфігурацій дає можливість побудувати загальну хвильову функцію Ψ , а розв'язок квантово-хімічної задачі для даної функції – значення енергії, що відповідають кожній електронній конфігурації. У цьому полягає суть методу взаємодії електронних конфігурацій, що враховує енергію електронної кореляції завдяки використанню для опису стану молекули не однієї, а набору електронних конфігурацій.

За результатами розрахунків обчислюється загальний (Q_i) і надлишковий (q_i) електронний заряд на атомах (i) і заряд між атомами (p_{ij}):

$$Q_i = \sum_r n_r c_{ir}^2, \quad (8.2.2)$$

$$q_i = N_i - Q_i, \quad (8.2.3)$$

$$p_{ij} = \sum_r n_r c_{ir} c_{jr}, \quad (8.2.4)$$

де n_r – кількість електронів на орбіталі r (1 або 2), c_{ir} – коефіцієнти у розкладі МО ЛКАО, N_i – кількість електронів, пов'язаних з i – тим атомом.

Сучасні комп'ютерні програми дають можливість обчислювати поверхню розподілу електронної густини у дво- і тривимірному просторі; аналіз такої поверхні важливий з огляду на властивості і реакційну здатність сполук.

8.3 Напівемпіричні і емпіричні методи

Розрахунки ab-initio потребують багато часу і обчислювальних машин з достатньо великою оперативною пам'яттю, бажано і декількома процесорами, тому вони, як правило, виконуються у випадку невеликої модельної молекули. Найбільші витрати часу пов'язані, головним чином, з обчисленням значної кількості інтегралів електронного відштовхування (наприклад для молекули пропану C_3H_8 близько 40 000 інтегралів), які, до того ж, необхідно тримати в пам'яті обчислювальної машини.

Результати розгляду величин таких інтегралів свідчать, що значна їх частина практично дорівнює нулю: це, в першу чергу, стосується випадків, за якими індекси в інтегралі перекривання різні. Тобто, можна припустити, що інтеграли для атомних функцій, індекси яких не співпадають ($\phi_m(k) \cdot \phi_x(k)$, де k – номер електрона, m і x – індекси, при чому $m \neq x$), дорівнюють нулю. Саме тому дане наближення має назву нехтування диференціальним перекриванням.

У даному наближенні враховуються не всі електрони, як у випадку *ab-initio*, а тільки валентні. Для кожного електронного стану береться до уваги тільки одна хвильова функція, а не декілька (наприклад до 6 функцій у розрахунках *ab-initio*).

За даною умовою скорочуються не тільки кількість електронів, але й інтегралів (наприклад для того ж пропану маємо тільки 66 інтегралів, тобто майже на три порядки менше, ніж у попередньому випадку).

Щоб не вносити похибку в результати розрахунків, зазначені припущення мають бути компенсовані певним набором параметрів. Параметри є сталими величинами, що пов'язані з певними електронними станами атомів і хімічними зв'язками. Калібрування параметрів проводиться окремо, в основу її покладені експериментальні дані і результати розрахунків *ab-initio*. Параметри зберігаються у пам'яті машини і використовуються для розрахунку електронної будови інших класів сполук.

Враховуються тільки валентні оболонки атомів. Тому для карбону, нітрогену, оксигену і фтору маємо 4, 5, 6 і 7 валентних електронів відповідно на 2s і 2p орбіталях. Кількість орбіталей для даних атомів дорівнює чотирьом (2s, 2p_x, 2p_y і 2p_z); для кремнію, сульфуру і фосфору маємо також 4, 5 і 6 електронів і також 4 орбіталі (беруться до уваги тільки 3s і 3p).

Електрони, що знаходяться на 1s оболонці атомів другого періоду, 1s, 2s і 2p рівнях елементів третього періоду, розглядаються як екрани ядер. Вплив таких екранів на результати розрахунків враховуються у величинах параметрів.

До напівемпіричних методів відноситься група наближень, назва яких, у більшості, включає аббревіатуру НДП (нехтування диференціальним перекриванням, або NDO – англійською). На даний час використовується близько десятка варіантів даного наближення: CNDO (повне нехтування, ряд варіантів), INDO (часткове нехтування), MINDO/1–3 (три варіанти часткового нехтування), NDDO (нехтування двоатомним перекриванням) і т.д., а також AM1 (Austin method 1) і PM3 – сучасні, найбільш досконалі варіанти напівемпіричного наближення. ПНДП, ЧНДП і т.д., а також AM1 і PM3 – сучасні варіанти даних наближень.

До напівемпіричних можна також віднести метод Парізера–Парра–Попла у р-електронному наближенні, що дає можливість проводити розрахунки тільки кон'югованих молекулярних систем.

Останню сходинку у послідовності квантово-хімічних методів займають емпіричні: розширений метод Хюккеля (PMX) і його р-електронний варіант MOX (молекулярні орбіталі Хюккеля), всі інтеграли яких замінюються на параметри.

8.4 Базис розрахунків.

Перш ніж проводити квантово-хімічні розрахунки необхідно задати математичний вигляд атомних орбіталей, саме з них будуються, у вигляді

лінійної комбінації, молекулярні орбіталі (функції ϕ_i у виразі 7.6.3). Дані функції (ϕ_i) утворюють базисний набір, що дає можливість обчислювати інтеграли 7.6.9 – 7.6.13 і проводити розрахунки. Тобто, базис – це набір функцій, що створюють основу розрахунків. У випадку напівемпіричних розрахунків такий базис доволі обмежений: кожній атомній орбіталі відповідає тільки одна функція (наприклад, у вигляді експоненти, що вкладені до програми): для елементів другого періоду, наприклад, маємо тільки чотири функції, кожна з яких відповідає чотирьом валентним атомним орбіталям: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ і $2p_z$ (нагадаємо, що атомна орбіталь $1s$ у даному варіанті розрахунків не враховується). Тому дане наближення має ще назву валентного. Для неемпіричних розрахунків у випадку мінімального базису в означеному вище випадку маємо п'ять функцій: враховується також і $1s$ – стан.

Всі сучасні програми, що здійснюють неемпіричні розрахунки, вміщують базисні набори орбіталей гауссового типу (ОГТ). Базисний набір, в якому кожна атомна орбіталь представлена комбінацією декількох гауссових функцій (ГФ) має суттєві переваги у порівнянні з мінімальним базисом. Найбільш простим є набір ОСТ- n ГФ, де число n означає кількість ГФ. Наприклад, запис ОСТ-3ГФ означає, що атомні орбіталі апроксимуються у вигляді комбінації трьох гауссових функцій. Число n може змінюватися від 3 (або, достатньо рідко, 2) до 6, адекватність результатів розрахунків експериментальним даним покращується із його збільшенням, але при цьому суттєво зростає і час розрахунків. У сучасних роботах використовується валентно-розщеплений або біекспоненціальний базисний набір. Такі функції складаються з двох частинок – внутрішня більш компактна і зовнішня дифузна. Наприклад, запис 4-31ГФ означає, що атомні орбіталі складаються з чотирьох ГФ, але валентна частинка розділена на дві компоненти: три ГФ, що утворюють компакту її частину і одна – дифузну. Достатньо часто для покращання результатів для елементів другого періоду у базисному наборі враховуються і d -атомні орбіталі.

8.5. Наближення функціонала густини; дослідження властивостей біологічно активних сполук

Теорія функціонала густини (DFT) є достатньо новим напрямком (1989 рік) в квантово-хімічних дослідженнях будови і властивостей біологічно активних речовин. Даний метод є близьким до досліджень на неемпіричному рівні. Метод ґрунтується на теоремі Хохенберга і Кона: повна енергія молекулярної системи E є універсальною функцією електронної густини (ρ) за умови, що густина обчислена достатньо точно:

$$E = E(\rho).$$

Такий варіант квантово-хімічних досліджень дозволяє отримати ті ж самі характеристики, що і у звичайному наближенні, але швидше і простіше.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. У чому полягає узагальнений підхід до розв'язку квантово-хімічної задачі?
2. Що таке електронна конфігурація молекули і чим зумовлена необхідність врахування конфігураційної взаємодії?
3. Поясніть поняття заповнених і віртуальних орбіталей.
4. Чим зумовлена необхідність напівемпіричних і емпіричних методів квантово-хімічних розрахунків? Які варіанти даних методів відомі?
5. В чому полягає поняття базисного набору, наведіть приклади.

РОЗДІЛ 9. ДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ БІОМОЛЕКУЛ

Атоми молекули, як відомо, знаходяться у постійному русі – вони коливаються навколо певного положення рівноваги. Частота і амплітуда таких коливань залежить від температури, але навіть за температури 0 К такі коливання не припиняються. Згідно з експериментальними даними молекула за 0 К знаходиться на нульовому коливальному рівні, що відповідає більшому значенню енергії у порівнянні з енергетичним станом оптимізованої молекули (рис. 9.1), просторове положення ядер якої розраховується шляхом пошуку мінімуму енергії за координатами ядер.

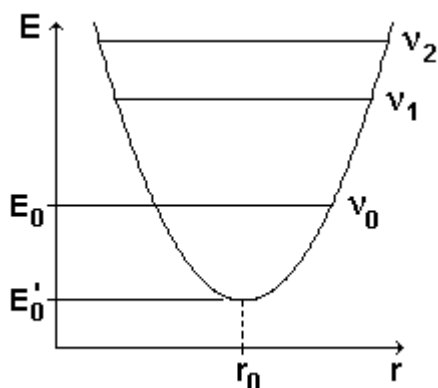


Рис. 9.1. Залежність енергії (E) від координат атомів (r); r_0 – координата, що відповідає мінімальному значенню енергії (E'_0 – оптимізована структура), v_0 , v_1 і v_2 – нульовий, перший і другий коливальні енергетичні стани молекули; E_0 – енергія нульового коливального стану

Методи молекулярної механіки і квантової хімії в адіабатичному наближенні не враховують зазначені коливання. Молекулярна динаміка, перші роботи з якої було надруковано у 1990 році, дає змогу, принаймні частково, врахувати їх.

Ідея методу полягає у наступному: шляхом варіації координат атомів молекули розрахувати таку її просторову будову, яка дозволяла б отримати постійне значення загальної енергії за умови певної температури. Дана ідея безпосередньо пов'язана з умовами руху матеріального тіла, наприклад лінійного гармонічного осцилятора, для якого енергія є сталою, тобто кінетична і потенціальна енергії на протязі коливань переходять одна у другу. Реалізація розрахунку вимагає величини кінетичної енергії коливань атомів: потенціальна

енергія (V) відома – вона є результатом розрахунку у наближеннях молекулярної механіки і квантової хімії. Певні співвідношення дають можливість визначити і кінетичну енергію. Дійсно, потенціал, як відомо, пов'язаний з силою (F):

$$V = - \int \mathbf{F} d\mathbf{r} \text{ або } F_i = - \frac{\partial V}{\partial r_i}, \quad (9.1)$$

де F_i і r_i – сила і координати i -того атома. У свою чергу сила дорівнює добутку маси атома (m_i) на прискорення (a_i). Інтеграл від прискорення дозволяє визначити швидкість (v_i) і величину кінетичної енергії (T_i):

$$T_i = \frac{m_i v_i^2}{2}. \quad (9.2)$$

Швидкість коливань атомів певним чином пов'язана з температурою, що дає можливість враховувати у явному вигляді температуру.

Таким чином, вхідними параметрами розрахунків за методом молекулярної динаміки виступають час (у фемтосекундах) і температура. Розрахунок складається з трьох етапів: розігрів молекули (або системи молекул) від нуля кельвінів до заданої температури, основна ділянка, яка пов'язана з витримуванням при певній температурі, і охолодження.

Метод молекулярної динаміки – галузь науки, що швидко розвивається. Вона дає можливість будувати моделі складних молекулярних систем, наприклад, пептидів, ліпідів, вивчати будову біомолекул у водних розчинах, процеси, зумовлені проходженням іонів K^+ і Na^+ , їх комплексів з водою через мембрани, фазові переходи. Даний метод доволі корисний у фармакології тощо.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. Чому виникає необхідність враховувати динамічні властивості молекул?
2. Який фізичний закон і чому покладено в основу даного метода?
3. Як зазначені динамічні властивості впливають на енергетичний стан біомолекул?

РОЗДІЛ 10. ВЛАСТИВОСТІ І РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІОСИСТЕМ, ЇХ КОМП'ЮТЕРНІ МОДЕЛІ

Розглянуті методи можуть бути застосовані для розв'язку дослідницьких задач практично всіх розділів хімії, а також проблем технологій харчових продуктів.

Зазначимо, що математичні засоби даної галузі фізичної хімії дають можливість створювати моделі будь-яких молекулярних систем, наша увага зосереджена головним чином на обчислювальних методах, які являють невелику складову теоретичної хімії.

Просторова будова біологічно активних речовин суттєво впливає на їх властивості і реакційну здатність. Методи молекулярної механіки, квантової хімії дозволяють розрахувати геометричні параметри, адекватні

експериментальним. Особливо корисними у цьому напрямку є методи молекулярної динаміки, що дозволяють досліджувати вплив на будову речовин природи розчинника, температури. Вони тим більше важливі, що за їх допомогою можна отримати термодинамічні параметри. Просторова будова безпосередньо пов'язана з коливальними спектрами (інфрачервоні спектри і спектри комбінаційного розсіювання). Квантово-хімічні методи дають можливість проводити розрахунки зазначених спектрів.

Розрахунки розподілу електронної густини, дипольного моменту, як інтегрального показника такого розподілу, дають можливість означити напрямки нуклеофільних, електрофільних, радикальних і каталітичних реакцій. Електронні заряди між атомами характеризують порядок зв'язку: зі збільшенням заряду зменшується довжина зв'язку, що проявляється у зміні частот коливальних спектрів молекул.

Карта розподілу електронної густини на граничних орбіталях (остання заповнена і перша вакантна орбіталі) дозволяє прогнозувати реакційну здатність молекул, можливу будову перехідного комплексу і напрямок його подальшого перетворення.

Орбітальні енергії безпосередньо пов'язані з електрохімічними властивостями молекул, енергіями іонізації і спорідненості до електрону. У таких порівняннях необхідно пам'ятати той факт, що до складу орбітальної енергії, яка може бути отримана неемпіричними і напівемпіричними методами, входить енергія кулонівського відштовхування електронів.

Колір сполуки зумовлений її електронною будовою. Квантово-хімічні методи з врахуванням конфігураційної взаємодії дають можливість розрахувати положення смуг в електронних спектрах поглинання, досліджувати їх природу, що важливо з огляду на забарвлення харчових продуктів (наприклад, напоїв, екструдатів, хлібопекарських продуктів тощо) та зміни забарвлення в технологіях.

Вільні радикали беруть участь в багатьох хімічних реакціях. Саме з ними пов'язані процеси радикально-ланцюгової реакції окиснення, дії опромінення. Аналіз стабільності ряду харчових продуктів, наприклад, пива, пов'язаний з дослідженнями вільних радикалів. Методи комп'ютерної хімії дозволяють досліджувати будову і стабільність вільних радикалів, проводити аналіз їх спектрів ЕПР.

ЯМР-спектроскопія широко використовується для вивчення будови, фізико-хімічних властивостей і механізмів хімічних реакцій харчових продуктів. Суттєва інформація у таких дослідженнях може бути отримана за допомогою методів комп'ютерної хімії: розрахунки самих спектрів, природи хімічних зсувів, конформаційної будови тощо.

Енергетичні властивості харчових речовин, енергія їх утворення і розпаду є однією з складових характеристик харчової цінності. Оцінка їх ґрунтується на законах термодинаміки і, в першу чергу, термохімії. Розрахунок

енергетики молекули, її порівняння з відповідними характеристиками інших молекул дозволяють отримувати зазначену інформацію на підставі тільки розрахунків.

Енергетичний бар'єр хімічної реакції може бути безпосередньо розрахований квантово-хімічними методами. Відомо декілька варіантів таких розрахунків; зазначимо, що розраховані величини енергії активації як правило у декілька разів перевищують експериментальні значення.

Механізм взаємодії з розчинником визначає будову і реакційну здатність біологічно активних сполук. Розрахунок такої взаємодії можливий за допомогою методів комп'ютерної хімії. Результати його дозволяють розглянути конфігураційну будову сполук, її зміни під дією розчинника, зовнішнього електростатичного поля, механізми утворення у рідині надмолекулярних структур. Наприклад, результати розрахунків взаємодії вуглеводів з водою безпосередньо пов'язані з процесами кристалізації.

Розглянуті напрямки далеко не вичерпують можливі варіанти використання методів комп'ютерної хімії для вивчення будови і властивостей біологічно активних сполук. Напрямки такого використання є динамічним процесом, який постійно і бурхливо розвивається і залежить, головним чином, від творчого підходу до розв'язань будь-якої хімічної і технологічної проблеми.

Запитання і завдання для самоперевірки знань

1. Які властивості біологічно активних молекул можна досліджувати за допомогою комп'ютерної хімії?
2. Чому кулонівські взаємодії є фундаментальною основою хімії, що в галузі комп'ютерної хімії є одним з основних носіїв інформації? Поясніть відповідь.

ВИСНОВКИ

Вище розглянуті основні закони і методи теоретичної хімії, в основному – комп'ютерної хімії. Вони пов'язані з емпіричним методом молекулярної механіки, що ґрунтується на законах пружних взаємодій між атомами молекули і між молекулами, і квантово-хімічними методами більш високого рівня у порівнянні з силовим полем, що виходять з електронно-ядерної будови речовин.

Окрему сходинку у ієрархічному поділі методів займає молекулярна динаміка. Фундаментом її є закони руху Ньютона. Динаміка дає змогу отримати важливу інформацію щодо просторової будови речовин, їх взаємодії з розчинниками, іншими речовинами, досліджувати ефекти впливу температури, дає можливість розраховувати термодинамічні характеристики, тобто властивості ансамблю молекул. Даний метод може застосовуватися як у поєднанні з молекулярною механікою, так і квантовою хімією.

З огляду на електронно-ядерну будову речовини зазначимо, що вся хімія, проблеми біології та технологій харчових продуктів можуть бути пояснені на основі кулонівських взаємодій з урахуванням магнітних моментів (спінів) ядер і електронів, тобто принципу Паулі.

Носієм всієї інформації щодо будови і властивостей речовини є хвильова функція, що може бути отримана внаслідок розв'язку рівняння Шредінгера, або його варіантів – Фока і Рутана.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Буркерт У., Эллинджер И. Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986. – 364 с.
2. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: Мир. 1979, – 504 с.
3. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. – М. Химия. 1979, – 354 с.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир. 1993, – 380 с.
5. Кольман Я., Рём К.Г. Наглядная биохимия. М.: Мир, 2000. – 469 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. – М.: Наука, 1965. – 204 с.
7. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: Химия, 2007. – 536 с.
8. Физическая химия: Учеб. для студентов вузов по хим. специальностям/ Стромберг А.Г., Семченко Д.П.; Под ред. А.Г.Стромберга. – М.: Высш. шк., 1999. – 527 с.
9. Стадник В.П. Фізична хімія. – Львів, 2006 – 175 с.
10. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford Scientific, 1989
11. Koch W. Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH 2001
12. Фізична хімія харчових речовин. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності 6.091600 «Біотехнологія» денної форми навчання. Частина I. Укладачі Дегтярьов Л.С., Стеценко Н.О.
13. Основи комп'ютерної хімії біологічно активних речовин. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності 6.091722 «Технологія харчових продуктів оздоровчого призначення» денної форми навчання. Укладачі Дегтярьов Л.С., Стеценко Н.О., Фролова Н.Е.

Додаткова

14. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: Основа, 1999. – 427 с.
15. Картмелл Э., Фоулс Г. Валентность и строение молекул. – М.: Химия, 1989. – 354 с.
16. Шевченко С.М. Молекула в пространстве. – Л.: Химия, 1986. – 145 с.
17. Эткинс П.У. Молекулы. – М.: Мир, 1991. – 315 с.

Навчальне видання

**ОСНОВИ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ
БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для студентів спеціальності 8.05170109
«Технології харчових продуктів
оздоровчого та профілактичного призначення»
денної форми навчання

Укладачі: **Н.О. Стеценко**, канд. хім. наук
Л.С. Дегтярьов, д-р хім. наук
Н.Е.Фролова, канд. техн. наук
В.Д. Іванова, канд.біол. наук

Видання подається в авторській редакції