

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

РОМАНОВ
ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ N-ОКСИДОВ
И ПОИСК УСТОЙЧИВЫХ ПОЛИМОРФОВ НА ОСНОВЕ
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
Фофанов Анатолий Дмитриевич

Петрозаводск – 2016

Содержание

Введение	5
Глава 1. Конформационный анализ и квантовохимические методы расчета атомной структуры	12
1.1. Обратная задача колебательной спектроскопии	12
1.2. Обзор квантовохимических методов расчета	17
1.2.1. Приближение Борна-Оппенгеймера	17
1.2.2. Вариационный метод	19
1.2.3. Система тождественных частиц	21
1.2.4. Метод Хартри-Фока	25
1.2.5. Теория функционала плотности	32
1.2.5.1. Электронная плотность	32
1.2.5.2. Теоремы Хоэнберга-Кона	33
1.2.5.3. Метод Кона-Шема	35
1.3. Химическое строение молекул	41
1.3.1. Многоэлектронный атом	41
1.3.2. Гибридизация углерода, азота, кислорода	42
1.3.3. Соединения углерода, азота, кислорода	47
1.3.4. N-оксиды: описание, применение, актуальные задачи	60
Глава 2. Развитие методики проведения вычислительного эксперимента по конформационному анализу: использование методики функционала плотности	63
2.1. Описание программного пакета ABINIT	63
2.2. Описание методики вычислительного эксперимента	67
2.2.1. Варьирование конформационных параметров	67
2.2.2. Построение атомной системы	74
2.2.3. Прочие возможности утилиты <i>conform.exe</i>	82
2.2.3.1. Расчет и визуализация функции распределения электронной плотности	82
2.2.3.2. Конвертирование файлов	87

2.2.3.3. Расчет функции атомного рассеяния	92
2.3. Тестирование методики на модельных системах	93
2.3.1. Молекула этана	93
2.3.2. Молекула бутана	95
Глава 3. Реализация вычислительных экспериментов	
по конформационному анализу на основе разработанной методики	99
3.1. Конформационный анализ N-оксидов	99
3.1.1. Расчеты, не связанные с варьированием длины связи в N-оксидной группе или с варьированием угла поворота вокруг неё: 4-нитрохинолин-N-оксид	99
3.1.2. Расчеты, связанные с варьированием длины связи в N-оксидной группе или с варьированием угла поворота вокруг неё	101
3.1.2.1. Производные пиридина	101
3.1.2.1.1. Бис(пиридин-N-оксид)водород	107
3.1.2.1.2. Бис(2-метилпиридин-N-оксид)водород	108
3.1.2.1.3. Бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водород	109
3.1.2.2. Молекулы, содержащие две хинолиновые плоскости	111
3.1.2.2.1. Бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водород	111
3.1.2.2.2. Комплекс N-оксида хинолина с хлоридом цинка	114
3.1.2.3. Аддукт 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом	116
3.1.2.4. Расчеты, связанные с варьированием длины связи: 4-хинолин-дiazоний-1-оксид, 4-хлорхинолин-N-оксид, 4-метоксихинолин-N-оксид, 4-нитрохинолин-N-оксид	118
3.2. Конформационный анализ иных соединений: аддукт Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном	123
Заключение	130
Приложения	132
Приложение 1. Расчет интеграла вида $\int \Phi_{SD} * \nabla_i^2 \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$ для системы из трех электронов	132

Приложение 2. Расчет интеграла вида $\int \Phi_{SD} * \frac{1}{r_{ij}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$ для системы из трех электронов	134
Приложение 3. Сферическая система координат	137
Приложение 4. Собственные функции оператора квадрата момента импульса	138
Приложение 5. Водородоподобный атом	143
Приложение 6. Вывод значения тетраэдрического угла	147
Приложение 7. Функция атомного рассеяния	148
Литература	152

Введение

Актуальность тематики

Способы исследования структуры вещества условно можно разделить на две области. В первой из них предполагается непосредственная работа с изучаемыми объектами (рентгеноструктурный анализ, различные виды спектроскопии). Другая область – это моделирование исследуемых объектов (в частности, с использованием компьютера). Выбор теоретической базы, на которой основываются способы исследования (из той и другой области) зависит от характера исследуемых объектов. Так, например, для того чтобы определить структуру кристаллической решетки необходимо применение теории рассеяния электромагнитных (рентгеновских) лучей. Для того чтобы промоделировать формирование кристаллической структуры из некоторого кластера атомов, может быть достаточно ньютоновой динамики с полуэмпирическими потенциалами взаимодействия.

Если изучаемый объект находится на наноразмерном уровне, то имеет значение не только то, как ведут себя его атомы в целом, но и то, как они ведут себя по отдельности, как взаимодействуют друг с другом. В этом случае в качестве теоретической базы должен использоваться аппарат квантовой механики [1] [2]. Настоящая работа посвящена реализации методики компьютерного моделирования атомных систем с использованием квантовомеханических расчетов.

Физико-химические свойства и возможные области применения исследуемых веществ в значительной степени определяются строением их молекул. Одним из методов получения информации о строении молекул является конформационный анализ [3]. Этот метод позволяет выявить устойчивые конформации молекул, объяснить причины неустойчивости определенных конформаций и предсказать существование конформационного полиморфизма.

Конформационный анализ может быть реализован как на классической теоретической базе, так и на базе квантовой механики. Методика,

реализованная в настоящей работе, представляет собой конформационный анализ, использующий теорию функционала электронной плотности. Метод функционала электронной плотности – квантовомеханический метод расчета, выбранный в данной работе по той причине, что требует относительно небольших вычислительных затрат (т.к. сама электронная плотность – функция лишь от трех пространственных координат, тогда как волновая функция зависит от координат всех частиц, входящих в рассматриваемую систему) [4].

В качестве объектов для апробации разработанной методики были выбраны гетероароматические N-оксиды и образуемые ими комплексные соединения, поскольку они обладают рядом интересных электронных и структурных особенностей. N-оксидная группа может выступать как в роли донора, так и в роли акцептора электронов, в зависимости от заместителей и растворителя [5] [6, fig. 1] [7, с. 3]. N-оксиды легко образуют комплексные соединения, взаимодействуя через атом кислорода N-оксидной группы, являющийся стерически легко доступным донорным центром [8]. Гетероароматические N-оксиды и их комплексные соединения обладают различными интересными с практической точки зрения физико-химическими свойствами: магнитными [9], электропроводящими, нелинейно-оптическими [10]; многие из них также проявляют высокую биологическую активность: канцерогенную, мутагенную, канцеростатическую, фунгицидную, бактерицидную, рострегулирующую [7, с. 3] [11]. N-оксидные производные пиридина, хинолина и акридина используются или предложены к использованию в качестве лекарственных соединений [12] [13, с. 7]. Комплексы N-оксидов пиридина используются как экологически безопасные регуляторы роста растений [13, с. 7] [14]. Кроме того, в органической химии гетероароматические N-оксиды используются при синтезе функционально замещенных гетероциклических соединений, которые не могут быть получены другим способом, и как катализаторы [7, с. 3] [15].

Целью настоящей работы была разработка методики проведения эксперимента по конформационному анализу, реализуемого с применением квантовомеханических расчетов, и использование этой методики для теоретического поиска конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода; проверки возможности перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы на примере различных производных пиридина, хинолина, а также аддукта 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом; определения энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Решались следующие **задачи**:

- 1). Разработка утилиты для выполнения варьирования конформационных параметров заданной атомной системы, а также решения различных дополнительных (или вспомогательных) задач.
- 2). Проверка гипотезы о перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы при изменении длины связи NO и при повороте фрагмента молекулы вокруг связи NO в молекулах производных пиридина, хинолина, а также в комплексе 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом.
- 3). Теоретический поиск новых конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.
- 4). Поиск энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Научная новизна работы заключается в том, что

- Впервые теоретически предсказаны ранее неизвестные конформеры 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.
- Впервые получены данные о положении порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с

диоксаном, подтверждающие существующую [16] гипотезу строения этого аддукта.

Научная и практическая значимость работы

- Разработанная методика проведения экспериментов по конформационному анализу может быть применена не только к N-оксидам, но и к другим молекулярным комплексам, содержащим до нескольких десятков атомов различных элементов и помещенных в модельный объем размером до нескольких десятков ангстрем. Методика используется при проведении практических занятий по курсу «Компьютерное моделирование атомной структуры» для магистров физико-технического факультета.
- Возможность получения информации о функции распределения электронной плотности позволяет расширить область проводимых экспериментов. Например, возможно реализовать построение теоретической дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1). Разработанная методика проведения эксперимента по конформационному анализу.
- 2). Результаты проверки гипотез о перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы при изменении длины связи NO и при повороте фрагмента молекулы вокруг связи NO в молекулах гетероароматических N-оксидов и их комплексных соединений соответственно.
- 3). Результаты теоретического поиска и анализ строения предсказанных конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.
- 4). Результаты поиска энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Апробация работы

Все основные результаты и выводы, изложенные в диссертации, докладывались на XVI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (2012, Иваново), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'2012, Санкт-Петербург), VI Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (2013, Иваново), Международной конференции «Molecular Complexity in Modern Chemistry» (2014, Москва, заочное участие).

Публикации

По результатам работы опубликовано две статьи в рецензируемых журналах (обе в журналах, рекомендованных списком ВАК РФ), опубликованы тезисы и сделаны доклады на четырех международных и всероссийских конференциях и семинарах.

Структура и объем работы

Содержание работы изложено на 163 страницах, включающих 131 страницу основного текста, 56 рисунков, 2 блок-схемы, 181 формулу. Текст состоит из введения, трех глав, заключения, 7 приложений и списка литературы, содержащего 113 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении рассматривается актуальность тематики, формулируются и обосновываются цели и задачи работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приводится краткое содержание работы.

В первой главе приведен литературный обзор. В первом разделе даются основные понятия конформационного анализа и рассматривается

методика построения энергетической кривой, т.е. зависимости энергии молекулы от значений конформационных параметров, не требующая квантовомеханических расчетов. Во втором разделе приведен последовательный обзор основных квантовомеханических методов расчета, начиная от вариационного метода Ритца до метода Хартри-Фока и теории функционала плотности (метод Кона-Шема). В третьем разделе изложены общие принципы химического строения соединений углерода, азота и кислорода на примере простейших соединений; далее эти принципы рассматриваются в применении к N-оксидам.

Во второй главе дано краткое описание программного пакета ABINIT; описывается разработанная методика проведения экспериментов по конформационному анализу, реализованная с использованием этого пакета. Приводятся результаты тестирования разработанной методики на известных атомных системах, таких как молекула этана и молекула бутана.

В третьей главе приводятся результаты проведенных экспериментов. Разделение главы на разделы и подразделы выполнено в соответствии с особенностями проводимых экспериментов. В первом разделе описывается конформационный анализ N-оксидов; в первом подразделе первого раздела рассматривается 4-нитрохинолин-N-оксид (здесь эксперимент не связан ни с варьированием длины связи в N-оксидной группе, ни с варьированием угла поворота вокруг неё), цель эксперимента – поиск новых конформеров; во втором подразделе рассматриваются эксперименты, связанные либо с варьированием угла поворота фрагмента молекулы вокруг связи NO (комплексные соединения гетероароматических N-оксидов: производные пиридина, производные хинолина, аддукт 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом), либо связанные с варьированием длины связи NO (гетероароматические N-оксиды, не объединенные в комплексы). Во втором разделе третьей главы рассмотрен конформационный анализ аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном – единственного соединения, не являющегося N-оксидом, рассмотренного в данной работе.

В заключении изложены основные результаты работы и выводы.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю **д.ф.-м.н. А.Д. Фофанову**, старшему научному сотруднику Bioo Scientific Corporation **к.х.н. Я.П. Нижнику** за предложенные структурные задачи, решенные в рамках данной работы, и **д.х.н. В.П. Андрееву** за критический анализ выполненной работы.

Исследования были выполнены в рамках ПСР ПетрГУ на 2012 – 2016 г.г.

Глава 1. Конформационный анализ, квантовохимические методы расчета атомной структуры

Конформациями молекулы называются её различные пространственные формы, возникающие при изменении значений её конформационных параметров: длин связи, углов между связями, торсионных углов поворота фрагментов молекулы вокруг соответствующих связей [17] [20, с. 14-15] [19, с. 148]. Каждой определенной конформации соответствует определенная энергия; таким образом, эта энергия есть функция от значений конформационных параметров. Она может иметь несколько локальных минимумов, отвечающих устойчивым (энергетически выгодным) конформациям молекулы, называемым конформерами [20] [21, рис. 4.23]. Явление существования различных конформеров одной молекулы называется конформационной изомерией. Как правило, конформеры разделены относительно небольшими энергетическими барьерами (например, барьер внутреннего вращения вокруг связи CC в этане составляет 2.8 ккал/моль кДж/моль, что приблизительно соответствует разнице между транс- и гаус-конформациями [22, с. 207] [23, с. 127]; барьер внутреннего вращения между двумя различными скошенными конформациями в молекуле бутана составляет примерно 16 кДж/моль [24, с. 19]) и конформационные переходы могут легко осуществляться при обычных условиях (конформационным переходом называется переход от одного конформера к другому без нарушения целостности молекулы, т.е. только путем непрерывного изменения значений конформационных параметров¹).

Как известно, свойства веществ существенно зависят от структуры их молекул (см. подраздел 1.3.4 и главу 3). Варьирование значений

¹ Важно отметить, чем конформационные изомеры (т.е. конформации) отличаются от конфигурационных изомеров (т.е. просто изомеров) [25, с. 31-35]. Например, химический состав C_2H_6O может соответствовать как молекуле этилового спирта, так и молекуле диэтилового эфира; это – конфигурационные изомеры. Ни изменение длин связей, ни углов между связями, и внутреннее вращение не превратит молекулу этилового спирта в молекулу диэтилового эфира; для того, чтобы это произошло, необходимо разорвать одни связи и построить новые, а это – уже не конформационный переход. Изменение же конформационных параметров меняет конформацию молекулы, но не конфигурацию; различные конформации могут относиться к одной и той же конфигурации.

конформационных параметров по некоторым заданным правилам и построение соответствующей энергетической зависимости позволяет выявить её локальные минимумы, и таким образом определить, какое строение имеют различные конформеры рассматриваемой молекулы. Так могут быть определены ранее неизвестные конформеры данной молекулы, либо уточнено строение известных конформеров. Расчет энергии каждой конкретной конформации осуществляется методами квантовой механики (см. раздел 1.2 и главу 2).

1.1. Обратная задача колебательной спектроскопии

Найти энергию какой-либо конформации некоторой молекулы можно, например, решив уравнение Шредингера (4) каким-либо методом, описанном в разделе 1.2. Предположим, что мы варьируем только один из конформационных параметров (обозначим его α), тогда мы получаем зависимость энергии молекулы от значения этого параметра [17]. На рис. 1 условно показана эта зависимость.

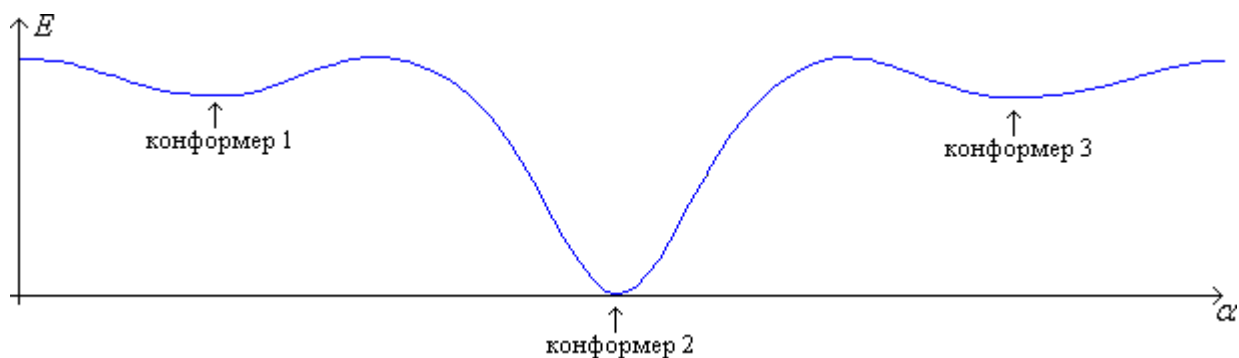


Рис. 1. Условная зависимость энергии некоторой молекулы от величины некоторого конформационного параметра

Получить подобную зависимость можно, либо, выполняя квантовомеханические расчеты (о чем говорится в разделе 1.2 и главе 2), либо, решая обратную задачу колебательной спектроскопии (о чем говорится в данном разделе).

Выразим волновую функцию молекулы через параметр α (остальные конформационные параметры либо считаем фиксированными, либо считаем,

что их значения «подстраиваются» под значение параметра α) и подставим в уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi(\alpha) = E\psi(\alpha) \quad (1)$$

Решения этого уравнения: $\{E_1, \psi_1(\alpha)\}$, $\{E_2, \psi_2(\alpha)\}$, $\{E_3, \psi_3(\alpha)\}$, ..., где E_1 , E_2 , E_3 , ... - энергетические уровни, на которых может находиться молекула (рис. 2).

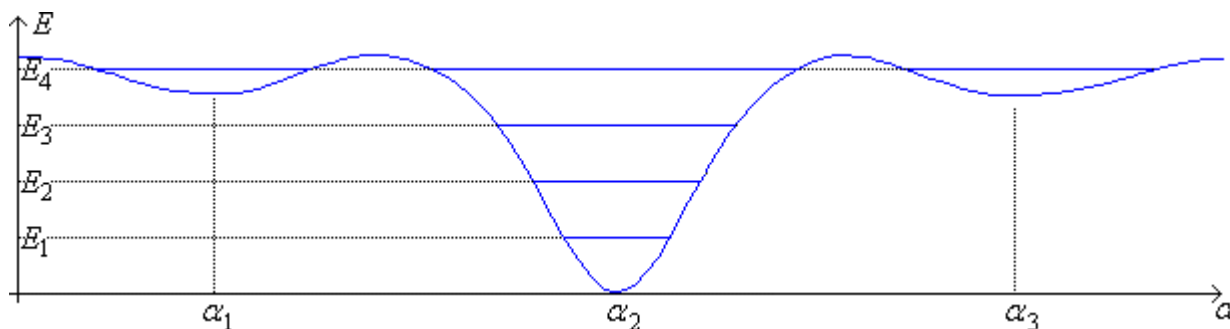


Рис. 2. Условные колебательные уровни энергии некоторой молекулы

Здесь можно провести аналогию рассматриваемой молекулы с некой частицей, движущейся в одномерном пространстве x , имеющей волновую функцию $\psi(x)$, и для которой решение уравнения Шредингера дает набор уровней энергии. Также и молекула «движется» в одномерном конформационном пространстве α , имеет волновую функцию $\psi(\alpha)$, а решение уравнения Шредингера дает нам набор уровней энергии данной молекулы.

Рисунок 2, как и 1, является условным. При энергиях E_1 , E_2 и E_3 , величина параметра α колеблется [26, с. 225-227] [27, с. 214-218] около равновесного значения, равного α_2 . Амплитуда колебаний тем выше, чем выше энергия. При энергиях E_1 , E_2 и E_3 возможно существование только конформера номер 2. При энергии E_4 возможно существование уже всех трех конформеров; величина параметра α колеблется либо около значения α_1 , либо около α_2 , либо около α_3 (все три являются равновесными, т.е. отвечают минимумам на энергетической кривой); но для перехода одного конформера

в другой все равно нужно преодолевать энергетический барьер. При энергиях выше E_4 конформационные переходы осуществляются свободно².

При переходе молекулы с более высокого уровня на более низкий, высвобождается энергия (например, в виде кванта электромагнитного излучения). При поглощении кванта излучения молекула может перейти с более низкого уровня на более высокий [27, с. 218-220] [29, рис. 1.2] [30, § 1.2]. Линейная частота излучения ν связана с двумя рассматриваемыми уровнями энергии E_i и E_j следующим выражением [29, с. 18] [30, с. 16]:

$$|E_i - E_j| = h\nu \quad (2)$$

Где h - постоянная Планка (не редуцированная). Плотность вероятности перехода с уровня E_i на уровень E_j определяется по формуле [29, с. 18] [30, § 4.1-4.3] [31, § 93] [32, с. 143-144]:

$$W_{ij}^2 = \left| \int \psi_i(\alpha) * \hat{\mathbf{d}} \psi_j(\alpha) d\alpha \right|^2 \quad (3)$$

Где $\hat{\mathbf{d}}$ – оператор дипольного момента. Если $W_{ij}^2 \neq 0$, значит, переход является разрешенным. Интенсивность в спектре пропорциональна W_{ij}^2 .

Если мы рассмотрим спектр отражения некоторого вещества (зависимость интенсивности отраженного излучения от частоты или длины волны; при неизменной интенсивности падающего излучения), то увидим там провалы – линии поглощения. Вещество поглощает излучение на тех частотах ν , которые соответствуют разрешенным энергетическим переходам. При этом, соответствующий переход в обратную сторону (например, от E_j к E_i , если при поглощении произошел переход от E_i к E_j) либо запрещен, либо имеет меньшую вероятность; в противном случае линия поглощения не наблюдалась бы из-за переизлучения. Возможно, что, перейдя с более нижнего на более верхний энергетический уровень, молекула вновь перейдет

² Поэтому, как правило, нельзя получить конформационные изомеры в чистом виде (в отличие от конфигурационных изомеров). Например, конформации хлорциклогексана с аксиальным и экваториальным атомом хлора находятся при комнатной температуре в тепловом равновесии, однако их можно разделить при -150°C [28, с. 102, 114].

на более нижний уровень, но иной, отличный от изначального, и испустит квант излучения с иной длиной волны, который сольется с общим фоном отражения.

На рис. 3 показаны инфракрасные спектры отражения 4-хлорхинолин-N-оксида и трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода. По оси ординат – отношение интенсивности отраженного излучения к интенсивности падающего, в %; по оси абсцисс – волновое число k – характеристика излучения, такая же, как линейная частота ν или длина волны λ , и связанная с ними соотношениями $k = 2\pi / \lambda = 2\pi\nu / c = \omega / c$.

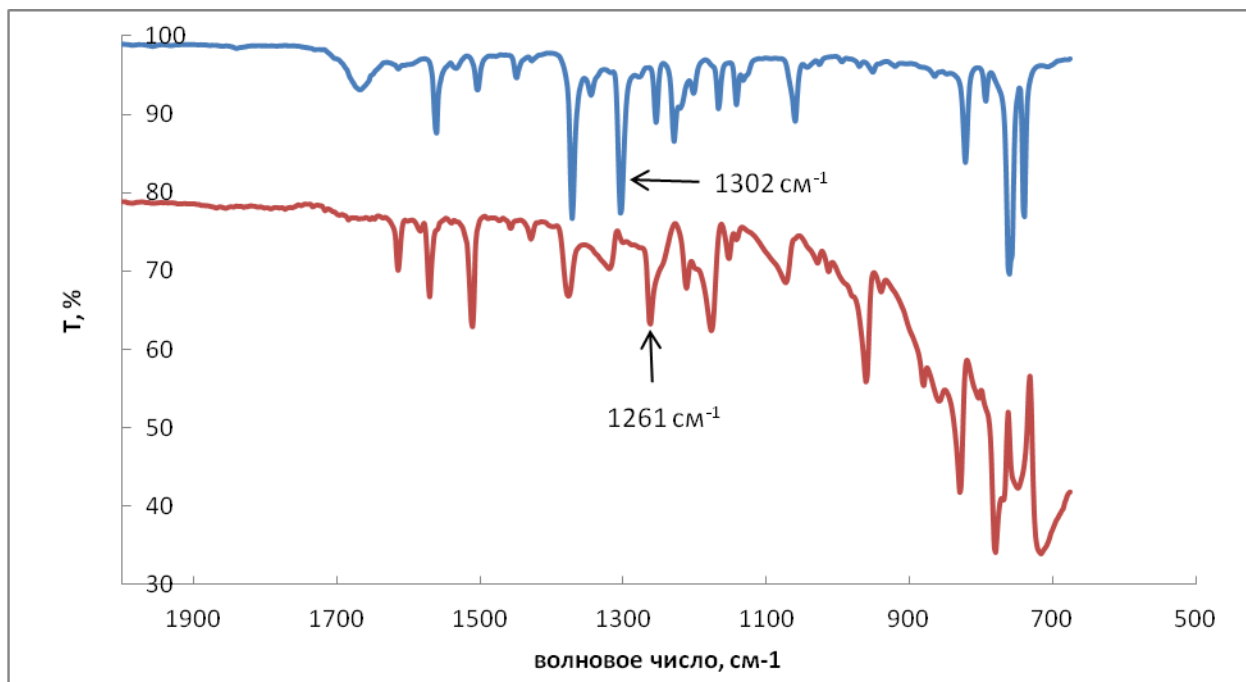


Рис. 3. Инфракрасные спектры отражения 4-хлорхинолин-N-оксида (синяя кривая) и трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода (красная кривая) [33]

Прямая задача колебательной спектроскопии – регистрация (либо теоретическое построение) результата взаимодействия вещества (со множеством его характеристик) с излучением, т.е. регистрация спектра. Более важное значение имеет обратная задача – определение из экспериментальных спектральных данных некоторых характеристик изучаемого вещества [26, с. 23-30, 233-239]. В частности – восстановление картины колебательных уровней энергии, подобной рис. 2, зная частоты линий поглощения. Сложности, связанные с решением данной задачи: во-

первых, то, что это математически неоднозначная задача, а во-вторых, то, что в спектр вносят вклад колебания не какого-то одного, а всех конформационных параметров, а также электронные переходы.

1.2. Обзор некоторых квантовохимических методов расчета

1.2.1. Приближение Борна-Оппенгеймера

Основной задачей квантовой химии является решение уравнения Шредингера для систем атомов и молекул. Если имеется некоторая квантовомеханическая система, то энергию данной системы можно получить из решения стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4)$$

Здесь ψ - волновая функция системы, E - полная энергия системы, $\hat{H}$ - гамильтониан (оператор полной энергии) системы. Как нетрудно видеть из (4), волновая функция и полная энергия являются, соответственно, собственной функцией и собственным значением гамильтониана. Уравнение (4) имеет множество решений: $\{E_0, \psi_0\}$, $\{E_1, \psi_1\}$, $\{E_2, \psi_2\}$, ...

Пусть система состоит из электронов, находящихся в электростатическом поле неподвижных атомных ядер (используем так называемое приближение Борна-Оппенгеймера, когда движением атомных ядер пренебрегают по сравнению с движением электронов). Пусть число электронов равно N , а число ядер M . Волновая функция зависит от координат электронов: $\psi = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, где $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, s_i\}$, где, в свою очередь, $\mathbf{r}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$ - пространственная координата i -го электрона ($i = 1, \dots, N$), а s_i - его спиновая координата.

Физический смысл волновой функции: квадрат её модуля, $|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$, есть плотность вероятности того, что электроны данной системы имеют пространственно-спиновые координаты $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ [19, с. 40-41] [21, с. 40-41] [29, с. 49] [32, с. 42] [34, с. 80]. Поскольку полная вероятность того, что пространственно-спиновые координаты электронов

имеют какие-либо действительные значения, равна единице, возникает условие нормировки волновой функции:

$$\int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = 1 \quad (5)$$

Интегрирование ведется по всей области определения волновой функции.

Гамильтониан представляется в виде суммы операторов кинетической и потенциальной энергий системы. Оператор кинетической энергии i -го электрона выражается следующим образом:

$$\hat{T}_i = \frac{1}{2m}(\hat{p}_i)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 \quad (6)$$

Где m – масса электрона, $\hat{p}_i = -i\hbar\nabla_i$ – оператор импульса i -го электрона, $\hbar$ – редуцированная постоянная Планка, а ∇_i^2 – оператор Лапласа, действующий на координаты i -го электрона:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (7)$$

Оператор потенциальной энергии взаимодействия i -го электрона с атомными ядрами записывается следующим образом:

$$\hat{V}_i = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (8)$$

Здесь e – значение элементарного заряда, Z_A – порядковый номер A -го атома ($Z_A e$ – заряд его ядра), ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, r_{iA} – расстояние между i -тым электроном и A -тым ядром.

В выражении для Гамильтониана нужно также учесть электростатическое взаимодействие электронов между собой. В итоге, имеем [21, с. 116-121] [26, с. 43] [29, с. 63] [31, § 129] [32, с. 45] [35, с. 5] [36, с. 3-6] [37, 9.4.1] [38, с. 7] [39, с. 11] [40, с. 140-142] [41, с. 2-3] [42, с. 231-232] [43, с. 56] [44, с. 22, 347-351] [45, с. 19] [46, с. 9-10] [47, с. 17]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N (\hat{T}_i + \hat{V}_i) + \hat{U} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (9)$$

Где r_{ij} – расстояние между i -тым и j -тым электроном. Пределы при знаках сумм в третьем слагаемом таковы, чтобы суммирование энергии взаимодействия для каждой пары электронов производилось только один раз.

1.2.2. Вариационный метод

Рассмотрим следующий интеграл:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \int \psi^* E \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = E \int \psi^* \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = E \quad (10)$$

При выполнении преобразований в (10), вначале мы использовали равенство (4), а в конце использовали (5). Выражение (10) позволяет представить энергию системы как функционал от волновой функции [26, с. 37, 62] [40, с. 85] [45, с. 37] [48, с. 108] [49, с. 135]:

$$E[\psi] = \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (11)$$

Вариационный принцип утверждает, что для данного гамильтониана $\hat{H}$ волновой функцией основного состояния будет такая функция ψ , при которой значение функционала $E[\psi]$ будет минимальным. Покажем это.

Пусть $\{E_n, \psi_n\}$ – набор решений уравнения (4) (здесь $n = 0, 1, 2, \dots$). Функции ψ_n образуют ортонормированную систему, то есть:

$$\int \psi_m^* \psi_n d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \delta_{mn} \equiv \begin{cases} 1 & \text{если } m = n \\ 0 & \text{если } m \neq n \end{cases} \quad (12)$$

Легко видеть, что случай $m = n$ отражает условие (5). Пусть некоторая функция ψ является решением уравнения (4); её можно представить в виде «разложения» (на самом деле, в этом разложении только одно ненулевое слагаемое):

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n \quad \text{где} \quad C_n = \int \psi_n^* \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (13)$$

Подставим (13) в (11), получаем [40, с. 85]:

$$E[\psi] = \int \left(\sum_{m=0}^{\infty} C_m^* \psi_m^* \right) \hat{H} \left(\sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_m^* C_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_m^* C_n \int \psi_m^* E_n \psi_n d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_m^* C_n E_n \int \psi_m^* \psi_n d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_m^* C_n E_n \delta_{mn} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^* C_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2 E_n \quad (14)
\end{aligned}$$

При выполнении преобразований в (14), вначале было использовано частное решение (4) (третий знак равенства), затем использовано (12) (пятый знак равенства), а далее, в виду того, что все слагаемые при $m \neq n$ нулевые, от двойной суммы переходим к одинарной сумме. Далее, легко видеть, что [36, с. 7] [40, с. 85] [42, с. 145] [45, с. 38] [50, с. 45-46] [48, с. 109]

$$E[\psi] = \sum_{n=0}^{\infty} |C_n|^2 E_n \geq E_0 \quad (15)$$

Где E_0 - энергия основного состояния (самая низкая). $E[\psi] = E_0$ в том случае, если $\psi = \psi_0$, что мы и хотели показать.

Выполняя минимизацию [36, с. 8] [51, § 20] функционала (11) при поиске E_0 , нужно не забывать про условие (5). Кроме того, вариационный метод распространяется и на возбужденные состояния [40, с. 88] [45, с. 38]. Чтобы найти E_1 , нужно минимизировать (11), соблюдая уже два условия: (5) и условие ортогональности ψ к волновой функции основного состояния:

$$\int \psi^* \psi_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = 0 \quad (16)$$

Чтобы найти E_2 , нужно соблюдать три условия: (5), (16) и условие ортогональности ψ к волновой функции первого возбужденного состояния:

$$\int \psi^* \psi_1 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = 0 \quad (17)$$

И так далее.

Примечание. Выражения (11) и (12) можно было бы переписать, соответственно, в виде:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

Мы не будем использовать подобную запись, так как она не показывает, по каким переменным происходит интегрирование, а это может быть важно при разделении интеграла по независимым переменным (см., например, формулы (36), (91), (92)).

1.2.3. Система тождественных частиц

Как уже было сказано выше, физический смысл волновой функции в том, что квадрат её модуля, $|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$, есть плотность вероятности того, что частицы рассматриваемой системы имеют пространственно-спиновые координаты $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$. Если частицы тождественны друг другу, поменяв местами любые две из них, мы не изменим нашу систему, следовательно, не изменится и плотность вероятности [26, с. 86] [29, с. 50] [36, с. 5-6] [40, с. 105] [52, с. 22]:

$$|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (18)$$

Отсюда легко видеть, что $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = \lambda \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)$, где $\lambda = 1$, либо $\lambda = -1$. В первом случае говорят о симметричной волновой функции, во втором – об антисимметричной. Если уже имеется некоторое решение (4), представленное в виде $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, то это решение нужно симметризовать, либо антисимметризовать.

Рассмотрим набор аргументов $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$. Всего возможно $N!$ их различных перестановок. Введем оператор перестановки аргументов $\hat{P}_\nu$ (где ν может иметь значение от 0 до $N!-1$), действующий на волновую функцию с исходным расположением аргументов, $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. Результатом действия оператора будет волновая функция с другим расположением аргументов, с каким именно – зависит от ν . Покажем действие оператора перестановки на примере волновых функций из двух и из трех аргументов [31, с. 330-331] [48, с. 143-144] [51, § 63]:

$$\hat{P}_0 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad \hat{P}_1 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (19)$$

$$\hat{P}_0 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3), \quad \hat{P}_1 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2),$$

$$\hat{P}_2 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1), \quad \hat{P}_3 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3),$$

$$\hat{P}_4 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad \hat{P}_5 \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (20)$$

Симметризация волновой функции осуществляется следующим образом [31, с. 332]:

$$\psi_{\text{sym}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N_{\text{sym}} \sum_{\nu=0}^{N!-1} \hat{P}_{\nu} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (21)$$

Где N_{sym} - симметризирующий нормировочный множитель. Если поменять местами любые два аргумента, ψ_{sym} не изменится. Покажем это на примере:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{sym}}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) &= N_{\text{sym}} \sum_{\nu=0}^5 \hat{P}_{\nu} \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) = N_{\text{sym}} (\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) + \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1) + \\ &+ \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2) + \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) + \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)) = \\ &= N_{\text{sym}} (\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2) + \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1) + \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) + \\ &+ \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)) = \psi_{\text{sym}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \quad (22) \end{aligned}$$

Как видно из (22), смена мест аргументов приводит только к смене мест слагаемых. Найдем значение N_{sym} из условия (5):

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\psi_{\text{sym}}|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = N_{\text{sym}}^2 \int \left| \sum_{\nu=0}^{N!-1} \hat{P}_{\nu} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= N_{\text{sym}}^2 \int \left(\sum_{\nu=0}^{N!-1} \sum_{\kappa=0}^{N!-1} \hat{P}_{\nu} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) * \hat{P}_{\kappa} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= N_{\text{sym}}^2 \sum_{\nu=0}^{N!-1} \sum_{\kappa=0}^{N!-1} \int \hat{P}_{\nu} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) * \hat{P}_{\kappa} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (23) \end{aligned}$$

Легко сообразить, что в соответствии с (12), интеграл в последнем выражении будет равен 1, если $\nu = \kappa$, либо 0 в противном случае. Таким образом:

$$1 = N_{\text{sym}}^2 \sum_{\nu=0}^{N!-1} \sum_{\kappa=0}^{N!-1} \delta_{\nu\kappa} = N_{\text{sym}}^2 \cdot N! \quad \text{отсюда} \quad N_{\text{sym}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (24)$$

В двойной сумме в (24), из $(N!)^2$ слагаемых только $N!$ ненулевых слагаемых, и каждое из них равно 1.

Антисимметризация волновой функции осуществляется следующим образом [31, с. 332]:

$$\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N_{\text{asm}} \sum_{\nu=0}^{N!-1} (-1)^{\nu} \hat{P}_{\nu} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (25)$$

Где N_{asm} - антисимметризирующий нормировочный множитель. Перестановка любых двух аргументов приводит к тому, что ψ_{asm} меняет знак. Покажем это на примере [26, с. 88]:

$$\begin{aligned}
\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) &= N_{\text{asm}} \sum_{\nu=0}^5 (-1)^\nu \hat{P}_\nu \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) = N_{\text{asm}} (\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) - \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1) + \\
&+ \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2) - \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) - \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)) = \\
&= N_{\text{asm}} (-\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2) - \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1) + \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) - \\
&- \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)) = -\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \quad (26)
\end{aligned}$$

Найдем значение N_{asm} [26, с. 89] [45, с. 58-59]:

$$\begin{aligned}
1 &= \int |\psi_{\text{asm}}|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = N_{\text{asm}}^2 \int \left| \sum_{\nu=0}^{N!-1} (-1)^\nu \hat{P}_\nu \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\
&= N_{\text{asm}}^2 \int \left(\sum_{\nu=0}^{N!-1} \sum_{\kappa=0}^{N!-1} (-1)^\nu \hat{P}_\nu \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \cdot (-1)^\kappa \hat{P}_\kappa \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\
&= N_{\text{asm}}^2 \sum_{\nu=0}^{N!-1} \sum_{\kappa=0}^{N!-1} (-1)^{\nu+\kappa} \int \hat{P}_\nu \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \cdot \hat{P}_\kappa \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\
&= N_{\text{asm}}^2 \sum_{\nu=0}^{N!-1} \sum_{\kappa=0}^{N!-1} (-1)^{\nu+\kappa} \delta_{\nu\kappa} = N_{\text{asm}}^2 \cdot N! \quad \text{отсюда} \quad N_{\text{asm}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (27)
\end{aligned}$$

Таким образом, $N_{\text{asm}} = N_{\text{sym}}$. В двойной сумме в последнем выражении, ненулевые слагаемые получаются при $\nu = \kappa$. При этом -1 возводится в четную степень, поэтому все ненулевые слагаемые равны 1.

Если квантовомеханическая система состоит из частиц с целым спином (бозонов), она описывается симметричной волновой функцией, а если из частиц с полуцелым спином (фермионов), то она описывается антисимметричной волновой функцией. Электроны являются фермионами, то есть, описываются волновой функцией в виде (25). Для описания такой системы часто используется аппроксимация волновой функции ψ_{asm} в виде определителя Слейтера. Чтобы перейти к нему, представим $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ в виде произведения $\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{x}_N)$, где $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ - одноэлектронные волновые функции, называемые спин-орбиталями. Тогда из (25) имеем [26, с. 90] [31, с. 333] [32, с. 46] [36, с. 9] [37, 9.4.2] [40, с. 106] [41, с. 6] [42, с. 256, 259] [46, с. 12] [47, с. 19] [48, с. 145] [50, с. 40] [51, § 61] [52, с. 22] [53, с. 56] [54, с. 6]:

$$\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N_{\text{asm}} \sum_{\nu=0}^{N!-1} (-1)^\nu \hat{P}_\nu (\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{x}_N)) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (28)$$

Поскольку при перестановке двух столбцов определитель меняет знак, легко видеть, как выполняется условие антисимметризации [42, с. 261]. А как образуется сам определитель, легко показать на примере системы из трех электронов:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{v=0}^5 (-1)^v \hat{P}_v (\varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_3)) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_3) - \\ &\quad - \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_3) \varphi_3(\mathbf{x}_2) + \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_3) \varphi_3(\mathbf{x}_1) - \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1) \varphi_3(\mathbf{x}_3) + \\ &\quad + \varphi_1(\mathbf{x}_3) \varphi_2(\mathbf{x}_1) \varphi_3(\mathbf{x}_2) - \varphi_1(\mathbf{x}_3) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_1)) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1(\mathbf{x}_1) (\varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_3) - \varphi_2(\mathbf{x}_3) \varphi_3(\mathbf{x}_2)) + \varphi_1(\mathbf{x}_2) (\varphi_2(\mathbf{x}_3) \varphi_3(\mathbf{x}_1) - \varphi_2(\mathbf{x}_1) \varphi_3(\mathbf{x}_3)) + \\ &\quad + \varphi_1(\mathbf{x}_3) (\varphi_2(\mathbf{x}_1) \varphi_3(\mathbf{x}_2) - \varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_1))) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\varphi_1(\mathbf{x}_1) \begin{vmatrix} \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_2) & \varphi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix} + \varphi_1(\mathbf{x}_2) \begin{vmatrix} \varphi_2(\mathbf{x}_3) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_3) & \varphi_3(\mathbf{x}_1) \end{vmatrix} + \varphi_1(\mathbf{x}_3) \begin{vmatrix} \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_1) & \varphi_3(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\varphi_1(\mathbf{x}_1) \begin{vmatrix} \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_2) & \varphi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix} - \varphi_1(\mathbf{x}_2) \begin{vmatrix} \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_1) & \varphi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix} + \varphi_1(\mathbf{x}_3) \begin{vmatrix} \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_1) & \varphi_3(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_1(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_1) & \varphi_3(\mathbf{x}_2) & \varphi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix} \quad (29) \end{aligned}$$

Рассматривая электронную подсистему молекулы с точки зрения квантовой механики, нельзя говорить о том, как отдельные электроны размещены в пространстве. Все электроны образуют общее электронное облако. Если плотность вероятности нахождения электронов в заданных точках координатно-спинового пространства равна $|\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$, то для отдельного (например, i -го) электрона, плотность вероятности пребывания в заданной точке можно найти, интегрируя $|\psi_{\text{asm}}|^2$ по всем переменным, кроме $\mathbf{x}_i$:

$$p_i(\mathbf{x}_i) = \int |\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{i-1} d\mathbf{x}_{i+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (30)$$

Поскольку заряд электрона равен $-e$, то электронная плотность, обусловленная i -тым электроном, равна $\rho_i(\mathbf{x}) = -e \cdot p_i(\mathbf{x})$. Общая же электронная плотность (обусловленная всеми электронами) составляет:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{x}) = -e \sum_{i=1}^N p_i(\mathbf{x}) = -e \sum_{i=1}^N \int |\psi_{\text{asm}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{i-1} d\mathbf{x}_{i+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (31)$$

Однако разделить электронную плотность общего облака на «парциальные» электронные плотности отдельных электронов, как правило, нельзя.

Интегрирование $\rho(\mathbf{x})$ по всему пространству дает значение общего заряда, $-N \cdot e$. Электронным облаком считается область пространства минимального объема, содержащая 90% общего заряда (т.е. $-0.9N \cdot e$) [55, с. 75].

Использование спин-орбиталей, однако, позволяет представить электронные облака отдельных электронов. Физический смысл $|\varphi_i(\mathbf{x})|^2$ – плотность вероятности найти i -тый электрон в точке $\mathbf{x}$. Тогда, $\rho_i(\mathbf{x}) = -e |\varphi_i(\mathbf{x})|^2$. Кроме того, поскольку полная вероятность того, что электрон имеет какие-либо действительные координаты, равна единице, возникает условие нормировки спин-орбиталей:

$$\int |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = 1 \quad (32)$$

В общем случае, имеет место условие ортогональности

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (33)$$

Условие (32) – частный случай (33) при $i = j$.

1.2.4. Метод Хартри-Фока

В подразделе 1.2.2 был рассмотрен вариационный метод, заключающийся в минимизации функционала (11) путем подбора (вариации) ψ -функции. Невозможно задать правило, которое позволило бы перебрать абсолютно все возможные ψ -функции, однако можно задать (аппроксимировать) ψ в том или ином виде. Тогда, задав правило перебора по некоторому множеству функций, мы можем получить результат, который

из данного множества функций наиболее близок к истинной волновой функции рассматриваемой системы.

В методе Хартри-Фока волновая функция аппроксимируется при помощи определителя Слейтера (28) [40, с. 148] [48, с. 165] [50, с. 47]. В дальнейшем мы опустим индекс asm:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \Phi_{SD} \quad (34)$$

Подставим (34) в (11), а гамильтониан представим в виде (9) [36, с. 10] [38, с. 9-10]:

$$\begin{aligned} E &= \int \Phi_{SD}^* \left(- \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right) \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m} \int \Phi_{SD}^* \nabla_i^2 \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \int \Phi_{SD}^* \frac{1}{r_{iA}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \right) + \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \int \Phi_{SD}^* \frac{1}{r_{ij}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (35) \end{aligned}$$

Интегралы в полученном выражении вычислим отдельно, и начиная с малого числа электронов в системе. При отдельном расчете интегралов для малого числа электронов, нормировочный множитель будем опускать. Начнем с интеграла $\int \Phi_{SD}^* \nabla_i^2 \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$. В случае двух электронов, для ∇_1^2 имеем (∇_1^2 действует только на функции от $\mathbf{x}_1$):

$$\begin{aligned} &\int \begin{vmatrix} \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \nabla_1^2 \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= \int (\varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) - \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1)) \nabla_1^2 (\varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) - \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1)) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= \int (\varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) - \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1)) (\varphi_2(\mathbf{x}_2) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) - \varphi_1(\mathbf{x}_2) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1)) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\ &\quad - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \varphi_1(\mathbf{x}_2) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \varphi_1(\mathbf{x}_2) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 - \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 - \\ &\quad - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \varphi_1(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 + \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_1(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = \\ &= \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \cdot 1 - 0 - 0 + \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \cdot 1 = \end{aligned}$$

$$= \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (36)$$

В конце были использованы условия (32) и (33). Аналогично, для ∇_2^2 имеем:

$$\begin{aligned} & \int \begin{vmatrix} \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \nabla_2^2 \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ & = \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \nabla_2^2 \varphi_1(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 + \int \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \nabla_2^2 \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (37)$$

Сравнивая окончательные выражения в (36) и (37), мы видим, что они равны (различаются только имена переменных интегрирования). Таким образом

$$\begin{aligned} & \int \begin{vmatrix} \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \nabla_1^2 \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ & = \int \begin{vmatrix} \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \nabla_2^2 \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ & = \int \varphi_1^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int \varphi_2^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (38)$$

Система из трех электронов для случая ∇_1^2 рассмотрена в приложении 1.

В целом, имеем:

$$\begin{aligned} \int \Phi_{SD}^* \nabla_i^2 \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N &= \frac{1}{N!} \cdot (N-1)! \cdot \sum_{j=1}^N \int \varphi_j^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \int \varphi_j^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (39)$$

В выражении (39), множитель $1/N!$ - это произведение двух нормировочных множителей, равных $1/\sqrt{N!}$. Далее, множитель $(N-1)!$ - это количество одинаковых слагаемых после проведения арифметических преобразований (в (91), например, получилось 2). Получается он следующим образом. После раскрытия одного определителя, получаем $N!$ слагаемых, перемножение двух определителей дает $(N!)^2$ слагаемых. Корень квадратный из числа этих слагаемых есть число ненулевых слагаемых, то есть, имеем $N!$ ненулевых слагаемых. При этом у нас N различных спин-орбиталей, таким образом, различных слагаемых вида $\int \varphi_j^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ у нас имеется N , тогда множитель получается равен $N!/N = (N-1)!$.

Поскольку (39) не зависит от i , можно сразу записать:

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \Phi_{SD}^* \nabla_i^2 \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = - \frac{\hbar^2}{2m} N \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \int \varphi_j^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \\
& = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (40)
\end{aligned}$$

Далее, рассмотрим второй интеграл в (35). Оператор $1/r_{iA}$, также, как и ∇_i^2 , является одноэлектронным и действует только на функции от $\mathbf{x}_i$. Поэтому, по аналогии с (39) и (40), запишем:

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M Z_A \int \Phi_{SD}^* \frac{1}{r_{iA}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \frac{1}{r_{iA}} \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (41)$$

Рассмотрим последний интеграл в (35). Оператор $1/r_{ij}$ является двухэлектронным, поэтому выполнить разложение интегралов на множители по независимым переменным интегрирования, как было сделано выше, не получится. В случае двух электронов, имеем:

$$\begin{aligned}
& \int \begin{vmatrix} \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) & \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \frac{1}{r_{12}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
& = \int (\varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) - \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1)) \frac{1}{r_{12}} (\varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) - \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1)) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
& = \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_2) \varphi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
& = \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
& = 2 \left(\int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \varphi_1^*(\mathbf{x}_1) \varphi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{x}_2) \varphi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \quad (42)
\end{aligned}$$

Выполняя преобразования в (42), после третьего знака равенства мы поменяли местами имена переменных интегрирования во втором слагаемом, а также в четвертом слагаемом. В результате оказалось, что первое слагаемое равно четвертому, а второе – третьему. В окончательном выражении, первое слагаемое называется кулоновским интегралом, а второе – обменным интегралом.

Система из трех электронов рассмотрена в приложении 2. А в общем случае получается следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 \int \Phi_{SD} * \frac{1}{r_{ij}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N &= \frac{1}{N!} 2((N-2)!) \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left(\int \varphi_k * (\mathbf{x}_i) \varphi_l * (\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_k(\mathbf{x}_i) \varphi_l(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j - \right. \\
 &\quad \left. - \int \varphi_k * (\mathbf{x}_i) \varphi_l * (\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_l(\mathbf{x}_i) \varphi_k(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right) = \\
 &= \frac{2}{(N-1)N} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left(\int \varphi_k * (\mathbf{x}_i) \varphi_l * (\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_k(\mathbf{x}_i) \varphi_l(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j - \right. \\
 &\quad \left. - \int \varphi_k * (\mathbf{x}_i) \varphi_l * (\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_l(\mathbf{x}_i) \varphi_k(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right) \quad (43)
 \end{aligned}$$

В выражении (43), множитель $1/N!$ - произведение двух нормировочных множителей, равных $1/\sqrt{N!}$. Множитель $2((N-2)!)$ - это количество одинаковых слагаемых после проведения арифметических преобразований (в (92) и в (93), например, получилось по 2). Он получается следующим образом. После раскрытия и перемножения двух определителей, получается $(N!)^2$ слагаемых. Число ненулевых слагаемых равно корню квадратному из общего числа слагаемых, умножить на два, то есть, имеем $2(N!)$ ненулевых слагаемых. При этом, число различных слагаемых равно $(N-1)N$. Тогда множитель получается равен $2(N!)/((N-1)N) = 2((N-2)!)$.

В виду неразличимости электронов, в (43) возможно заменить имена переменных интегрирования: $\mathbf{x}_i$ на $\mathbf{x}_1$, и $\mathbf{x}_j$ на $\mathbf{x}_2$. Тогда:

$$\begin{aligned}
 \int \Phi_{SD} * \frac{1}{r_{ij}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N &= \frac{2}{(N-1)N} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left(\int \varphi_k * (\mathbf{x}_1) \varphi_l * (\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\mathbf{x}_1) \varphi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \int \varphi_k * (\mathbf{x}_1) \varphi_l * (\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l(\mathbf{x}_1) \varphi_k(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \quad (44)
 \end{aligned}$$

Поскольку (44) не зависит от i и j , можно сразу записать:

$$\begin{aligned}
 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \int \Phi_{SD} * \frac{1}{r_{ij}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(N-1)N}{2} \int \Phi_{SD} * \frac{1}{r_{12}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(N-1)N}{2} \frac{2}{(N-1)N} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left(\int \varphi_k * (\mathbf{x}_1) \varphi_l * (\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\mathbf{x}_1) \varphi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int \varphi_k^*(\mathbf{x}_1) \varphi_l^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l(\mathbf{x}_1) \varphi_k(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \Big) = \\
& = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
& \left. - \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{x}_1) \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \quad (45)
\end{aligned}$$

Наконец, объединяя (35), (40), (41) и (45), запишем:

$$\begin{aligned}
E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \frac{1}{r_{iA}} \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \\
& + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
& \left. - \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{x}_1) \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \quad (46)
\end{aligned}$$

Энергия задается как функционал от N различных функций (спин-орбиталей). Задача заключается в минимизации этого функционала путем варьирования спин-орбиталей. Но необходимо учесть также требование ортонормированности спин-орбиталей, то есть, сейчас мы рассматриваем задачу на условный экстремум. Чтобы перейти к задаче на безусловный экстремум, будем минимизировать несколько другой функционал [56]:

$$E'[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \lambda_{ij} \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (47)$$

Где λ_{ij} - множители Лагранжа.

При практическом решении данной задачи, рассматривается система уравнений Хартри-Фока [21, с. 67] [26, с. 176-177] [32, с. 47] [36, с. 11-12] [37, 9.4.3] [40, с. 107-108, 149] [44, с. 352-355] [45, с. 60-61]:

$$\hat{F}_i \varphi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}) \quad i = 1, \dots, N \quad (48)$$

$$\text{где } \hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \text{ - оператор Фока (фокиан)}$$

ε_i - одноэлектронная энергия (энергия i -го электрона), $\hat{J}_j$ - кулоновский оператор, $\hat{K}_j$ - обменный оператор [50, с. 50]:

$$\hat{J}_j \varphi_i(\mathbf{x}_1) = \varphi_i(\mathbf{x}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(\mathbf{x}_1) = \varphi_j(\mathbf{x}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad (49)$$

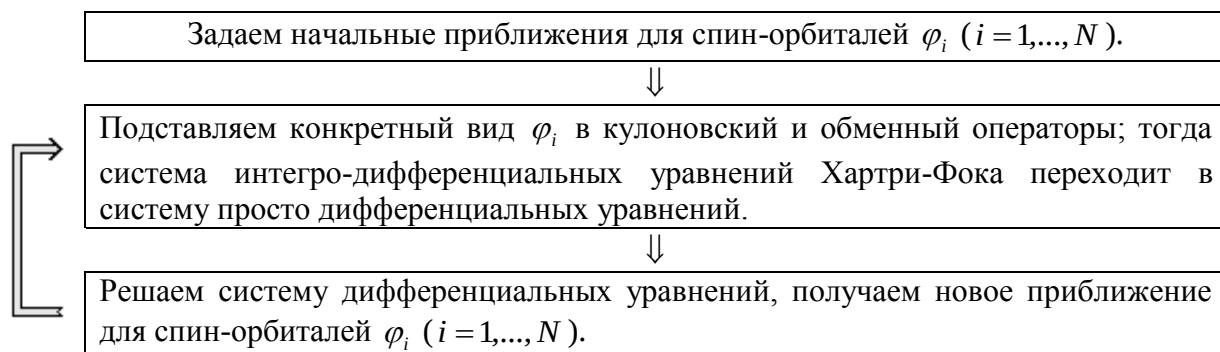
Покажем, как из (48) следует (46):

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \\ &= \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \hat{F}_i \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \frac{1}{r_{iA}} \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \left(\varphi_i(\mathbf{x}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) d\mathbf{x} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int \varphi_j^*(\mathbf{x}) \left(\varphi_i(\mathbf{x}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) d\mathbf{x} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \frac{1}{r_{iA}} \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{x}_1) \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \frac{1}{r_{iA}} \varphi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\ &\quad \left. - \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{x}_1) \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \quad (50) \end{aligned}$$

При выполнении последнего преобразования в (50), мы перешли от двойного суммирования в пределах $1 \div N$ и $1 \div N$ к двойному суммированию в пределах $1 \div N-1$ и $i+1 \div N$. Во втором случае, суммирование по каждой паре электронов происходит только один раз, а в первом случае – дважды (отсюда множитель $1/2$), а также рассматривается такая «пара», как электрон сам с собой (но в этом случае кулоновский интеграл сокращается с обменным).

Система уравнений Хартри-Фока представляет собой систему интегро-дифференциальных уравнений. Решение осуществляется методом

самосогласования. В самом общем виде, алгоритм решения выглядит следующим образом [31, с. 348-349] [40, с. 109]:



Цикл самосогласования продолжается либо заданное число итераций, либо до тех пор, пока разность в изменении энергий $|(\varepsilon_i)_n - (\varepsilon_i)_{n-1}|$ не станет достаточно малой.

Важным моментом является выбор базисных функций. Существует три критерия их выбора [56]:

- Базисные функции должны давать хорошее приближение к истинной волновой функции системы.
- Базисные функции должны позволять аналитическое вычисление необходимых интегралов.
- Полное число базисных функций должно быть не очень большим.

Широко используемые на данный момент наборы базисных функций [56]:

- Плоские волны, $\sim e^{k \cdot r}$
- Слейтеровские орбитали, $\sim e^{-\beta r}$
- Гауссовы орбитали, $\sim e^{-\beta r^2}$
- Численно задаваемые орбитали

1.2.5. Теория функционала плотности

1.2.5.1. Электронная плотность

Основное положение метода функционала плотности состоит в том, что физические свойства квантовомеханической системы могут быть выражены при помощи её электронной плотности, $\rho(\mathbf{r})$. Преимущество

такого похода состоит в том, что электронная плотность – функция от трех пространственных координат, в то время как волновая функция ψ является функцией от $3N$ пространственных и N спиновых координат [36, с. 29] [40, с. 172-173]. Кроме того, электронная плотность имеет вполне определенный физический смысл.

Можно ли использовать электронную плотность в качестве основной переменной, и содержит ли она в себе всю ту же информацию, что и волновая функция? На этот вопрос можно сразу ответить да, потому что, зная электронную плотность, мы можем найти [36, с. 30]:

- Суммарный заряд (следовательно, и число) электронов, интегрируя плотность по объему [36, с. 19] [44, с. 366].
- По положениям максимумов определяются положения ядер.
- По производной от электронной плотности в положениях её максимумов можно найти заряд ядер [35, с. 12].

Таким образом, из электронной плотности мы можем получить всю информацию для того, чтобы составить гамильтониан системы, а затем уже найти волновую функцию [35, с. 6-7]. Хотя при этом все равно придется решать уравнение Шредингера, но формально мы показали, что электронная плотность и волновая функция содержат эквивалентную информацию.

1.2.5.2. Теоремы Хоэнберга-Кона

Первая теорема Хоэнберга-Кона утверждает [39, с. 69], что всю информацию об основном состоянии системы можно извлечь из распределения электронной плотности. Общая схема, как было описано в предыдущем пункте, выглядит так [36, с. 33-34]:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \quad (51)$$

Но однозначна ли она? Рассмотрим гамильтониан системы состоящим из оператора кинетической энергии электронов, потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядрами:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (52)$$

Первые два слагаемых имеют одинаковый вид (если записывать через координаты электронов) при любой конфигурации системы, так как не зависят от координат ядер. Таким образом, гамильтониан определяется третьим слагаемым. Докажем, что внешний потенциал однозначно зависит от электронной плотности [57, с. 341]

$$V_{\text{ext}} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi \Rightarrow \rho \quad \Rightarrow \quad \rho \Rightarrow V_{\text{ext}} \quad (53)$$

Будем доказывать от противного. Предположим, что имеются два различных внешних потенциала, дающие одинаковое распределение плотности [36, с. 34]:

$$V_{\text{ext}} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi \Rightarrow \rho \Leftarrow \psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{\text{ext}} \quad (54)$$

Согласно вариационному принципу (см. формулу (15)), значение функционала энергии системы всегда больше истинной энергии, если волновая функция не соответствует истинной. В нашем случае истинные энергии

$$E_0 = \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad \text{и} \quad E'_0 = \int \psi'^* \hat{H}' \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (55)$$

Далее, мы можем записать следующую цепочку [37, 15.2]:

$$\begin{aligned} E_0 &< \int \psi'^* \hat{H} \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \int \psi'^* \hat{H}' \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N + \int \psi'^* (\hat{H} - \hat{H}') \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= E'_0 + \int \psi'^* (\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{\text{ext}}) \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= E'_0 + \int \psi'^* (\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\mathbf{r} \quad (56) \end{aligned}$$

И такую цепочку [37, 15.2]:

$$\begin{aligned} E'_0 &< \int \psi^* \hat{H}' \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N + \int \psi^* (\hat{H}' - \hat{H}) \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= E_0 + \int \psi^* (\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}_{\text{ext}}) \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= E_0 + \int \psi^* (\hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}}) \psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = E_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}) d\mathbf{r} = \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\mathbf{r} \quad (57) \end{aligned}$$

Сравним выражения:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\mathbf{r} \quad E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\mathbf{r}$$

Сложив их, приходим к противоречию: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ [36, с. 34] [37, 15.2] [38, с. 24] [46, с. 14] [57, с. 342]. Следовательно, посылка о двух различных внешних потенциалах, определяющих одинаковое распределение плотности, неверна. Таким образом, внешний потенциал однозначно зависит от распределения электронной плотности (математически; физически, конечно, электронная плотность зависит от внешнего потенциала). А поскольку от внешнего потенциала однозначно зависит гамильтониан, и далее – волновая функция, то в целом можно сказать, что волновая функция однозначно зависит от распределения электронной плотности. Первая теорема Хоэнберга-Кона доказана.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона – это вариационный принцип [35, с. 10-11] [39, с. 69] [57, с. 342] [58, с. 26]. Если построить функционал энергии системы $E[\rho]$, зависящий от функции распределения электронной плотности, то его минимум (истинная энергия) соответствует истинному распределению плотности. То есть, $E[\rho_0] < E[\rho']$, если $\rho' \neq \rho_0$. Доказательство основано на вариационном принципе для волновых функций. Истинному распределению плотности соответствует истинная волновая функция, а другому распределению – некоторая другая функция, поэтому можно записать [35, с. 13] [36, с. 36]:

$$E[\rho_0] = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N < \int \psi'^* \hat{H} \psi' d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = E[\rho'] \quad (58)$$

Конечно, чтобы применить теоремы Хоэнберга-Кона на практике, необходимо знать вид функционала $E[\rho]$. Реализация практического использования теории функционала плотности описана в следующем пункте.

1.2.5.3. Метод Кона-Шема

Итак, необходимо минимизировать функционал $E[\rho]$. Запишем его в виде суммы кинетической энергии электронов, потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия и потенциальной энергии

взаимодействия электронов с ядрами [21, с. 85] [23, с. 59] [35, с. 14] [36, с. 35] [39, с. 70] [46, с. 13]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (59)$$

Первое и второе слагаемое не зависят от электростатического потенциала, создаваемого атомными ядрами, и объединяются в функционал Хоэнберга-Кона, $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ [36, с. 35] [38, с. 25]. Третье слагаемое легко выразить через электронную плотность:

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}[\rho] &= \sum_{\substack{\text{all points of} \\ \text{the system}}} V_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV = \int V_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (60) \end{aligned}$$

Здесь $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ - потенциал, создаваемый атомными ядрами (положителен, т.к. заряд ядер положителен), $\rho(\mathbf{r})dV$ - заряд некоторой области объема системы, $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})dV$ - потенциальная энергия некоторой области объема системы (обусловленная потенциалом ядер; отрицательная, т.к. $\rho(\mathbf{r})$ отрицательна), $r_A = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|$ - расстояние от A -го атомного ядра до точки наблюдения ($\mathbf{r}_A$ - радиус-вектор A -го ядра, $\mathbf{r}$ - радиус-вектор точки наблюдения). Тогда имеем:

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (61)$$

Запишем функционал энергии межэлектронного взаимодействия (функционал Хартри), как энергию взаимодействия распределенного по функции $\rho(\mathbf{r})$ электронного облака с самим собой [35, с. 17] [36, с. 25, 35]:

$$\begin{aligned} E_{\text{H}}[\rho] &= \frac{1}{2} \int V_{\rho}(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{1}{2} \int \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\text{all points of} \\ \text{the system}}} \frac{\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \\ &= \frac{1}{2} \int \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \right) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (62) \end{aligned}$$

Здесь $V_{\rho}(\mathbf{r}_1)$ - потенциал, создаваемый электронами в точке $\mathbf{r}_1$ (отрицателен), $\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$ - заряд в элементе объема системы, в точке $\mathbf{r}_2$ (который создает потенциал в точке $\mathbf{r}_1$; суммирование по $\mathbf{r}_2$ дает полный потенциал в $\mathbf{r}_1$, обусловленный электронами). Множитель $1/2$ возникает, так как

интегрирование по каждой паре точек системы происходит дважды. Общий результат положителен.

Формула (62), однако, не учитывает корреляцию электронов. Потенциальная энергия электрон-электронного взаимодействия выражается так:

$$V_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (63)$$

Где $E_{xc}[\rho]$ - функционал обменно-корреляционной энергии, точный вид которого неизвестен [37, 15.6]. Таким образом, имеем:

$$E[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (64)$$

Необходимо найти минимум этого функционала относительно функции ρ . Введем в соответствие каждому электрону так называемые орбитали Кона-Шема, $\chi_i(\mathbf{r})$, $i=1, \dots, N$. Квадрат модуля орбитали, $|\chi_i(\mathbf{r})|^2$, есть плотность вероятности обнаружить i -тый электрон в точке $\mathbf{r}$. Поскольку заряд электрона равен $-e$, то электронная плотность в точке $\mathbf{r}$ будет равна [32, с. 48] [38, с. 30] [39, с. 70] [40, с. 173]:

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{i=1}^N |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (65)$$

На орбитали Кона-Шема накладывается условие нормировки:

$$\int |\chi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (66)$$

А кинетическая энергия электронов представляется следующим образом [35, с. 27]:

$$T[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_C[\rho] \quad (67)$$

Где $T_C[\rho]$ - поправочный член (коррекция). Тогда (64) принимает вид [36, с. 45] [40, с. 173] [44, с. 366] [46, с. 16]:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_C[\rho] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + E_{xc}[\rho] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \sum_{i=1}^N \int \frac{|\chi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (68) \end{aligned}$$

При практическом решении задачи по минимизации (68), рассматривается система уравнений Кона-Шема [21, с. 85] [32, с. 48] [35, с. 33] [36, с. 45] [37, 15.4] [38, с. 33] [41, с. 22] [44, с. 367] [46, с. 17] [57, с. 344] [58, с. 27] [54, с. 8]:

$$\hat{F}^{KS} \chi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad i=1, \dots, N \quad (69)$$

$$\text{где } \hat{F}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \text{ - оператор Кона-Шема}$$

ε_i - энергия i -го электрона, V_{eff} - так называемый эффективный потенциал, в котором движется электрон, создаваемый полем атомных ядер и остальных электронов [32, с. 48]:

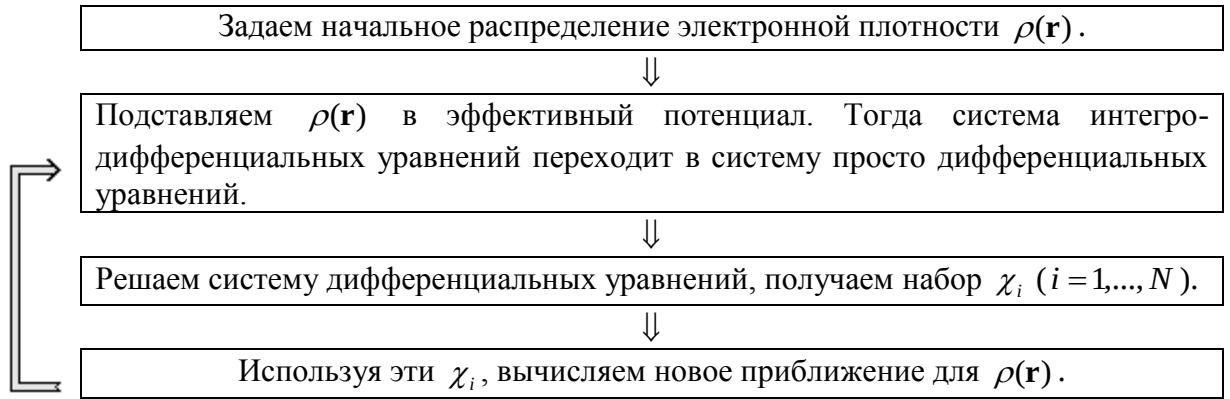
$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} \quad (70)$$

V_{xc} - обменно-корреляционный потенциал, отвечающий за обменно-корреляционную энергию, E_{xc} . Покажем, как из (69) следует (68), правда, с потерей члена $T_C[\rho]$:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \hat{F}^{KS} \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &- \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \left(\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \right) \chi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &- \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ &- \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{e} V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{A=1}^M Z_A \sum_{i=1}^N \int \frac{|\chi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (71) \end{aligned}$$

Третье слагаемое в (71) есть обменно-корреляционная энергия. При выполнении преобразований орбиталей Кона-Шема в электронную плотность и обратно (например, при преобразованиях в (71) или при переходе от (64) к (68)) использовалось равенство (65).

В самом общем виде, алгоритм решения системы уравнений Кона-Шема выглядит следующим образом [38, 4.5] [46, с. 18-19]:



Как и в методе Хартри-Фока, цикл самосогласования продолжается либо заданное число итераций, либо пока изменение энергии от одной итерации к другой не станет меньше некоторой заданной малой величины.

Почти все составляющие уравнений Кона-Шема можно заменить на их приближенные аналоги, что приводит к упрощению вычислений [35, с. 41-42]. Внешний потенциал, $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$, может быть заменен псевдопотенциалом [35, с. 39-40] (псевдопотенциал – это потенциал, который создается атомами, лишенными валентных оболочек [46, 1.6.2]). А распределение электронной плотности, $\rho(\mathbf{r})$, в данном случае будет рассматриваться применительно только к валентным электронам. Данный метод позволяет формально уменьшить число рассматриваемых частиц и работать с более крупными системами. Метод псевдопотенциалов используется программой ABINIT, широко используемой в данной работе.

Для обменно-корреляционного потенциала, $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, можно использовать различные аппроксимации [44, с. 370] [59]. Наиболее известная – приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) [35, с. 18] [38, с. 34] [39, с. 71] [44, с. 368] [57, с. 345] [58, с. 27], основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа. Она известна точно [35, с. 43]:

$$e_{\text{x}}^{\text{hom}}[\rho] = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (72)$$

Если считать распределение электронной плотности в системе «локально-однородным», то тогда [35, с. 44]

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho] = \int e_X^{\text{hom}}[\rho] d\mathbf{r} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} \quad (73)$$

Аналогично, корреляционная энергия $E_C^{\text{LDA}}[\rho]$ получается интегрированием $e_C^{\text{hom}}[\rho]$, но точный вид для $e_C^{\text{hom}}[\rho]$ не известен. В целом [35, с. 44]

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \int e_{XC}^{\text{hom}}[\rho] d\mathbf{r} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} + \int e_C^{\text{hom}}[\rho] d\mathbf{r} \quad (74)$$

Соответствующий обменно-корреляционный потенциал [35, с. 44]

$$V_{XC}^{\text{LDA}}[\rho](\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial e_{XC}^{\text{hom}}(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \quad (75)$$

Также существует обобщенно-градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA), функционал зависит не только от плотности, но и от её градиента [35, с. 46] [37, 15.6.2] [38, с. 35] [39, с. 72] [44, с. 369] [57, с. 346-347]:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho) d\mathbf{r} \quad (76)$$

Градиентно-расширенное приближение (generalized expansion approximation, GEA) [35, с. 46]:

$$E_X[\rho] \approx E_X^{\text{GEA}(2)}[\rho] = E_X^{\text{LDA}}[\rho] - \frac{10e^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} d\mathbf{r} \quad (77)$$

Приближение средней плотности (average density approximation, ADA) [35, с. 53]:

$$E_{XC}^{\text{ADA}}[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\bar{\rho}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} (\bar{g}_{\text{hom}}[\bar{\rho}(\mathbf{r})](\mathbf{r}-\mathbf{r}')-1) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (78)$$

И некоторые другие.

Орбитали Кона-Шема могут быть аппроксимированы орбиталями гауссианова типа (Gaussian type orbitals, GTO), орбиталями слейтеровского типа (Slater type orbitals, STO), линейно-увеличенными плоскими волнами (linear augmented plane waves, LAPW), и некоторыми другими функциями [35, с. 39-40].

1.3. Химическое строение молекул

1.3.1. Многоэлектронный атом

Решение уравнения Шредингера для электрона в кулоновском поле точечного положительного заряда (т.е. в водородоподобном атоме) [49, с. 93] [55, с. 73-81] [60, с. 248-249] (см. приложения 4 и 5) показывает, что кратность вырождения n -го уровня энергии составляет $2n^2$, а n может принимать значения от 1 до бесконечности. Если электрон находится на n -ом уровне, его орбитальное квантовое число l может принимать значения от 0 до $n-1$, а магнитное квантовое число m может принимать значения от $-l$ до l ; спин s (при любом наборе чисел n, l, m) может принимать два значения: либо $-1/2$, либо $1/2$; отсюда мы и получаем кратность вырождения $2n^2$.

Вырождение означает, что для всех $2n^2$ подуровней, отвечающих главному квантовому числу n , энергия одинакова. В реальном же случае энергия различных подуровней несколько отличается, т.е. имеет место быть расщепление, вызванное такими факторами как несимметричность атомного ядра и релятивистские поправки, а в случае многоэлектронного атома – влиянием остальных электронов. В результате, расположение подуровней в порядке возрастания энергии будет следующим [21, с. 71] [27, с. 41] [32, с. 232-234] [34, с. 81] [40, с. 119] [49, с. 93] [52, с. 35-37] [60, с. 257-258, рис. 6.9]:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, \\ 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \dots \quad (79)$$

Здесь число означает номер уровня, n , а буква – орбитальное квантовое число: $s - 0$, $p - 1$, $d - 2$, $f - 3$. Последовательность (79) отражает правило Клечковского:

- Заполнение электронами орбиталей в атоме происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел, $n+l$. При одинаковой сумме, раньше заполняется орбиталь с меньшим значением n .

Для конкретных значений чисел n и l , расположение подуровней в порядке возрастания энергии следующее:

$$\left\{ \begin{matrix} m = -l \\ s = -1/2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} m = -l+1 \\ s = -1/2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} m = -l+2 \\ s = -1/2 \end{matrix} \right\}, \dots, \left\{ \begin{matrix} m = l \\ s = -1/2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} m = -l \\ s = 1/2 \end{matrix} \right\}, \dots, \left\{ \begin{matrix} m = l \\ s = 1/2 \end{matrix} \right\} \quad (80)$$

Заполнение многоэлектронного атома (в невозбужденном состоянии) электронами происходит в соответствии со следующими правилами:

- *Принцип заполнения.* Электроны заполняют главные уровни и орбитали в порядке повышения энергии, т.е. низшие по энергии орбитали всегда заполняются первыми.
- *Принцип запрета Паули.* На любой орбитали (здесь имеется в виду, при одинаковом наборе чисел n , l и m) может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины [26, с. 83] [27, с. 37] [34, с. 81] [61, 2.1.3].
- *Правило Хунда.* Заполнение орбиталей одной подболочки (здесь имеется в виду, при одинаковом наборе чисел n и l) начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заполнение орбиталей парами электронов с противоположными спинами [27, с. 41] [34, с. 81] [40, с. 119] [43, с. 388] [53, 2.12]. Данное правило отражено в последовательности (80).

1.3.2. Гибридизация углерода, азота, кислорода

В соответствии с правилами, приведенными в предыдущем подразделе, электронные конфигурации атомов углерода, азота и кислорода (в негибризованном состоянии) следующие: $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$ для углерода [62, рис. 1.10б], $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$ для азота, $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$ для кислорода. Здесь большие цифры и буквы имеют тот же смысл, что и в последовательности (79), а индексы означают число электронов на орбитали, один или два.

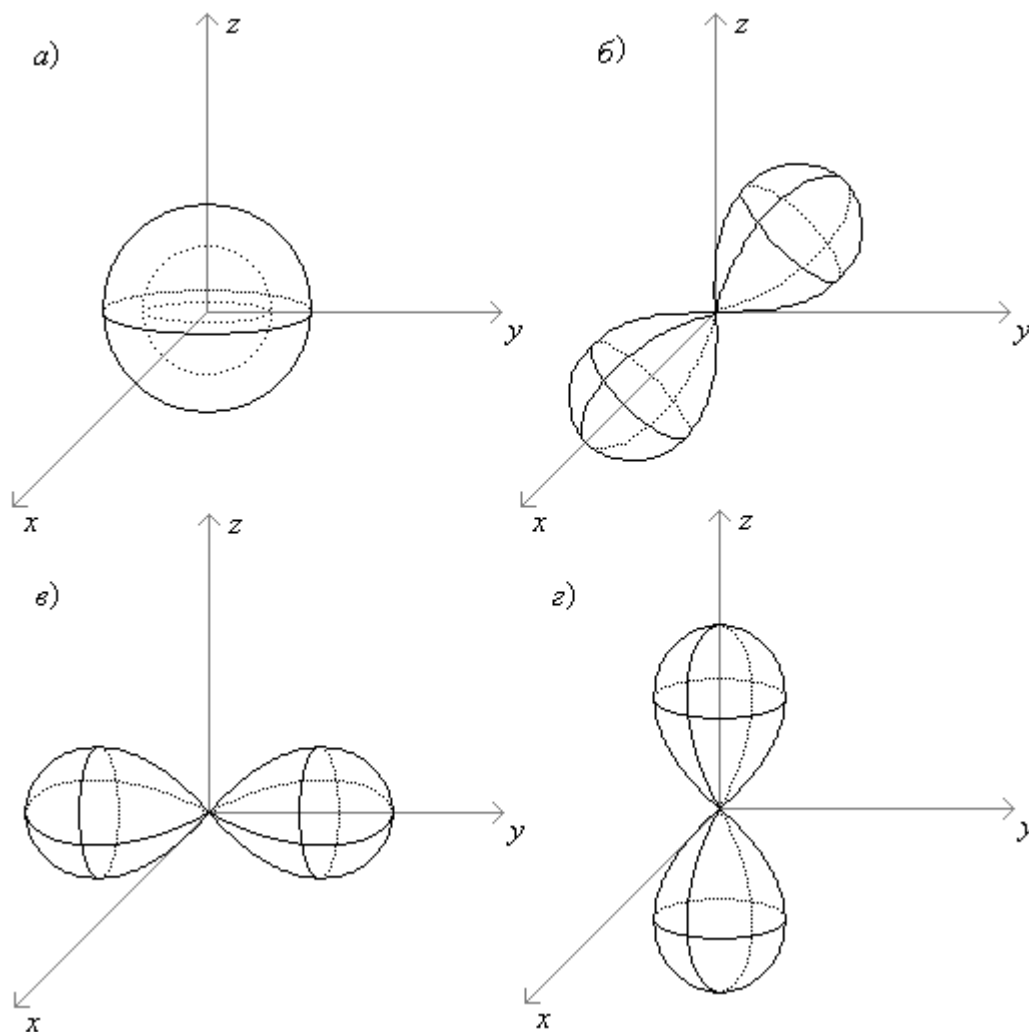


Рис. 4. Пространственное расположение негибризованных орбиталей [19, рис. 6, 7] [23, fig. 1.19] [34, рис. 2.16] [40, с. 101] [49, рис. 2-9, 7-1] [55, рис. 20] [60, рис. 6-4] [63, рис. 5.1a]: а). s -орбиталь, б). p_x -орбиталь, в). p_y -орбиталь, г). p_z -орбиталь

В образовании химической связи участвуют электроны внешней (валентной) оболочки атома. В данном случае, для рассматриваемых атомов внешняя оболочка $n=2$; орбитальное квантовое число может принимать значения 0 или 1; в случае, если $l=0$, магнитное квантовое число может быть только 0 (одна s орбиталь), а в случае, если $l=1$, магнитное квантовое число может быть -1 , 0 или 1 (три p орбитали³) [63, с. 103]. Пространственное расположение этих орбиталей (под пространственным расположением орбитали подразумевается область пространства

³ На самом деле, p_x , p_y и p_z – линейные комбинации орбиталей с различными значениями m . Орбиталь p_x – это разность орбиталей с $m = -1$ и $m = 1$, делить на $2^{1/2}$; орбиталь p_y – это сумма орбиталей с $m = -1$ и $m = 1$, делить на $2^{1/2}$; а орбиталь p_z – это орбиталь с $m = 0$ [27, с. 35].

минимального объема, содержащая 90% электронного заряда, парциально приходящегося на электроны данной орбитали⁴) показано на рис. 4. В случае углерода, все четыре электрона внешней оболочки располагаются на разных орбиталях (один s и три p неспаренных электрона). В случае азота (на внешней оболочке пять электронов) имеем два спаренных s и три неспаренных p электрона. В случае кислорода (на внешней оболочке шесть электронов) имеем два спаренных s электрона, два спаренных p электрона и два неспаренных p электрона.

Рассмотрим sp -гибридизацию [21, с. 81, 96] [24, с. 15-16] [64] [65]. Из одной s и одной p орбитали получаются две sp -гибридизованные орбитали⁵. Таким образом, из одной s и трех p орбиталей на внешней оболочке получаются две sp и две p орбитали. Орбитали sp ниже по энергии, чем p . Правило Хунда остается в силе, в результате чего мы имеем следующие электронные конфигурации для sp -гибридизованных атомов: $1s^2 2(sp)^1 2(sp)^1 2p^1 2p^1$ для углерода [62, рис. 1.10d] (два неспаренных sp электрона и два неспаренных p электрона на внешней оболочке), $1s^2 2(sp)^2 2(sp)^1 2p^1 2p^1$ для азота (два спаренных sp электрона, один неспаренный sp электрон и два неспаренных p электрона на внешней оболочке) и $1s^2 2(sp)^2 2(sp)^2 2p^1 2p^1$ для кислорода (две пары спаренных sp электронов и два неспаренных p электрона на внешней оболочке). В пространстве две sp -гибридизованные орбитали располагаются вдоль одной оси, по разные стороны от атома [20, с. 8], а негибридизованные p орбитали располагаются перпендикулярно этой оси и друг другу (рис. 5).

⁴ Значение 90% приводится в [55, с. 75]. А в [27, с. 35], например, указано 75%.

⁵ Если обозначить за ψ_s волновую функцию s -орбитали, и за ψ_{px} волновую функцию p_x -орбитали, то волновые функции sp -гибридизованных орбиталей будут иметь вид: $\psi_{sp}(1) = (\psi_s + \psi_p) / 2^{1/2}$, $\psi_{sp}(2) = (\psi_s - \psi_p) / 2^{1/2}$ [26, с. 79, 144].

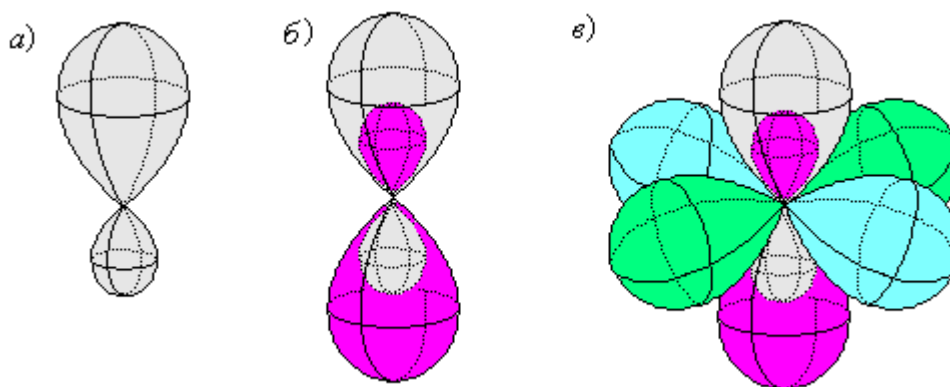


Рис. 5. а). Одна sp -гибридизованная орбиталь. б). Две sp гибридные орбитали, расположенные под углом 180 градусов друг к другу [19, рис. 13] [26, рис. 3.8] [52, рис. 18]; негибридизованные p орбитали не показаны. в). Здесь показаны две sp орбитали и две p орбитали; p орбитали располагаются под прямыми углами к sp орбиталям и друг к другу.

Далее, рассмотрим sp^2 -гибридизацию [21, с. 81, 95-96] [24, с. 16] [64] [65]. Из одной s и двух p орбиталей получаются три sp^2 -гибридизованные орбитали⁶. Таким образом, из одной s и трех p орбиталей на внешней оболочке получаются три sp^2 и одна p орбиталь. Для sp^2 -гибридизованных атомов электронные конфигурации следующие: $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^1$ для углерода [62, рис. 1.10z] (три неспаренных sp^2 электрона и один неспаренный p электрон на внешней оболочке), $1s^2 2(sp^2)^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^1$ для азота (два спаренных sp^2 электрона, один неспаренный sp^2 электрон и один неспаренный p электрон на внешней оболочке), $1s^2 2(sp^2)^2 2(sp^2)^2 2(sp^2)^1 2p^1$ для кислорода (две пары спаренных sp^2 электронов, один неспаренный sp^2 электрон и один неспаренный p электрон на внешней оболочке). В пространстве три sp^2 -гибридизованные орбитали располагаются в одной плоскости, под углом 120 градусов друг к другу [20, с. 8], а негибридизованная p орбиталь располагается перпендикулярно им (рис. 6).

⁶ Если обозначить за ψ_s волновую функцию s -орбитали, а за ψ_{px} и ψ_{py} волновые функции p_x - и p_y -орбиталей, то волновые функции sp^2 -гибридизованных орбиталей будут иметь вид: $\psi_{sp^2(1)} = \psi_s / 3^{1/2} + 2\psi_{px} / 6^{1/2}$, $\psi_{sp^2(2)} = \psi_s / 3^{1/2} - \psi_{px} / 6^{1/2} + \psi_{py} / 2^{1/2}$, $\psi_{sp^2(3)} = \psi_s / 3^{1/2} - \psi_{px} / 6^{1/2} - \psi_{py} / 2^{1/2}$ [26, с. 80, 148] [45, fig. 4.7].

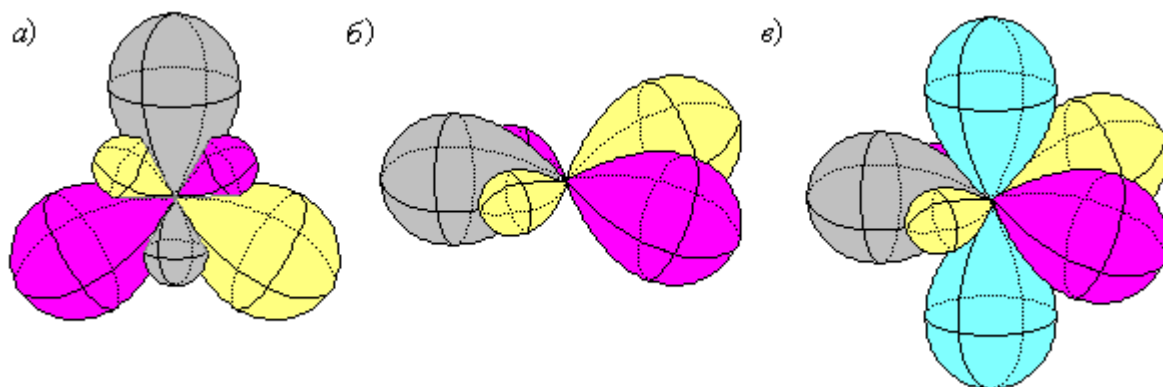


Рис. 6. а). Три sp^2 -гибридизованные орбитали, расположенные в одной плоскости (совпадающей с плоскостью рисунка), под углом 120 градусов друг к другу [19, рис. 14] [26, рис. 3.9] [55, рис. 41] б). Плоскость расположения орбиталей перпендикулярна плоскости рисунка; негибридизованная p орбиталь не показана. в). Здесь показаны три sp^2 орбитали и одна p орбиталь, расположенная перпендикулярно к ним.

И рассмотрим sp^3 -гибридизацию [21, с. 81, 96] [24, с. 15, 17] [64] [65]. Из одной s и трех p орбиталей получаются четыре sp^3 -гибридизованные орбитали⁷. Электронные конфигурации sp^3 -гибридизованных атомов следующие: $1s^2 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1$ для углерода [62, рис. 1.10в] (четыре неспаренных sp^3 электрона на внешней оболочке), $1s^2 2(sp^3)^2 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1$ для азота (два спаренных sp^3 электрона и три неспаренных sp^3 электрона на внешней оболочке), $1s^2 2(sp^3)^2 2(sp^3)^2 2(sp^3)^1 2(sp^3)^1$ для кислорода (две пары спаренных sp^3 электронов и два неспаренных sp^3 электрона на внешней оболочке). В пространстве sp^3 -гибридизованные орбитали направлены от атома к вершинам воображаемого правильного тетраэдра, вписанного в воображаемую сферу, в центре которой находится атом. Таким образом, угол между любыми двумя sp^3 орбиталями составляет $\arccos(-1/3) \cong 109.47$ градуса [20, с. 8] [27, с. 131], рис. 7. Вывод значения тетраэдрического угла см. в приложении 6.

⁷ Если обозначить за ψ_s волновую функцию s -орбитали, а за ψ_{px} , ψ_{py} и ψ_{pz} волновые функции p_x -, p_y - и p_z -орбиталей, то волновые функции sp^3 -гибридизованных орбиталей будут иметь вид: $\psi_{sp^3(1)} = \psi_s / 2 + \psi_{px} / 2 + \psi_{py} / 2 + \psi_{pz} / 2$, $\psi_{sp^3(2)} = \psi_s / 2 - \psi_{px} / 2 - \psi_{py} / 2 + \psi_{pz} / 2$, $\psi_{sp^3(3)} = \psi_s / 2 - \psi_{px} / 2 + \psi_{py} / 2 - \psi_{pz} / 2$, $\psi_{sp^3(4)} = \psi_s / 2 + \psi_{px} / 2 - \psi_{py} / 2 - \psi_{pz} / 2$ [26, с. 149]. А в [49, с. 166] приводится несколько иная комбинация: $\psi_{sp^3(1)} = \psi_s / 2 + 3^{1/2} \psi_{px} / 2$, $\psi_{sp^3(2)} = \psi_s / 2 - \psi_{px} / (2 \cdot 3^{1/2}) + 2^{1/2} \psi_{pz} / 3^{1/2}$, $\psi_{sp^3(3)} = \psi_s / 2 - \psi_{px} / (2 \cdot 3^{1/2}) + \psi_{py} / 2^{1/2} - \psi_{pz} / 6^{1/2}$, $\psi_{sp^3(4)} = \psi_s / 2 - \psi_{px} / (2 \cdot 3^{1/2}) - \psi_{py} / 2^{1/2} - \psi_{pz} / 6^{1/2}$

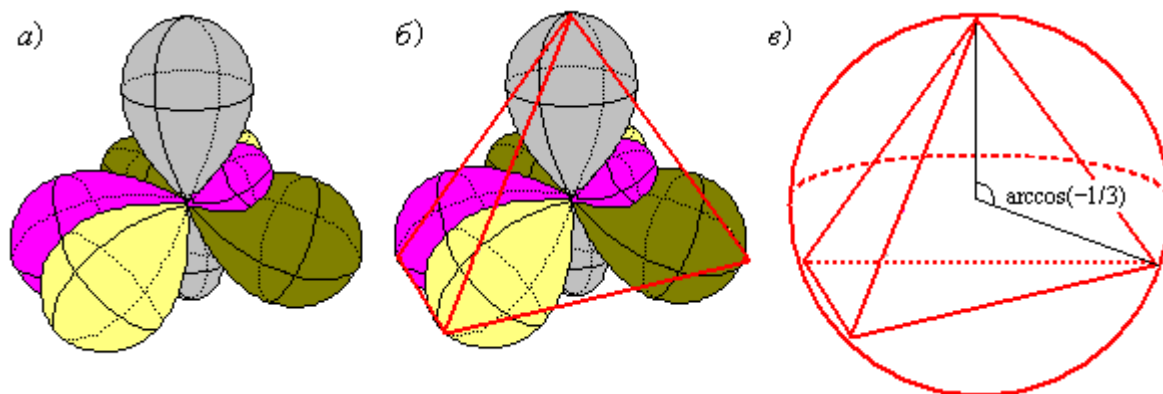


Рис. 7. а). Четыре sp^3 -гибридизованные орбитали [26, рис. 2.9, 3.10б] [55, рис. 42]. б). Эти же орбитали; показан воображаемый тетраэдр, к вершинам которого они направлены [27, рис. 3.8] в). Воображаемый тетраэдр показан отдельно от орбиталей, вместе с воображаемой сферой, в которую он вписан.

1.3.3. Соединения углерода, азота, кислорода

Перед тем, как рассмотреть соединения, образуемые углеродом, азотом и кислородом в гибридных состояниях, дадим понятия σ - и π -связи. Ковалентная связь между атомами образуется путем перекрывания электронных облаков неспаренных электронов (обобществление пары валентных электронов, по одному неспаренному электрону от каждого атома). Образующаяся область с повышенной электронной плотностью служит кулоновским связующим звеном между атомами. При образовании σ -связи, электронная плотность максимальна на оси, соединяющей атомы, а при образовании π -связи, электронная плотность максимальна «над» и «под» этой осью (рис. 8).

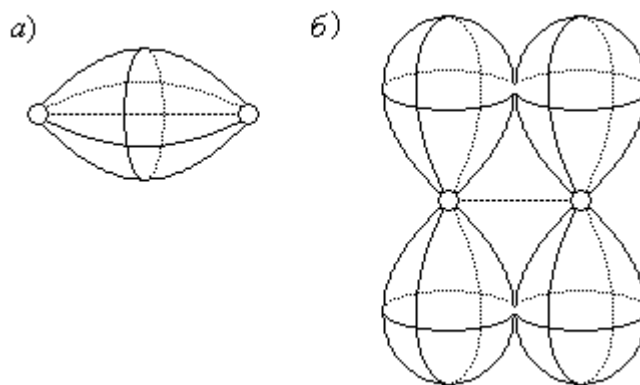


Рис. 8. а). σ -связь. б). π -связь. [27, рис. 3.4, 3.5] [34, рис. 2.18] [55, рис. 28, 35]

В молекулах алканов (в частности, метана, CH_4 [61, гл. 5], и этана, H_3C-CH_3 , рис 9) углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации. sp^3 -гибридизованные электроны атомов углерода образуют σ -связи с атомами водорода либо с другими атомами углерода. Таким образом, все углы HCH , HCC и CCC равны по 109.47 градуса.

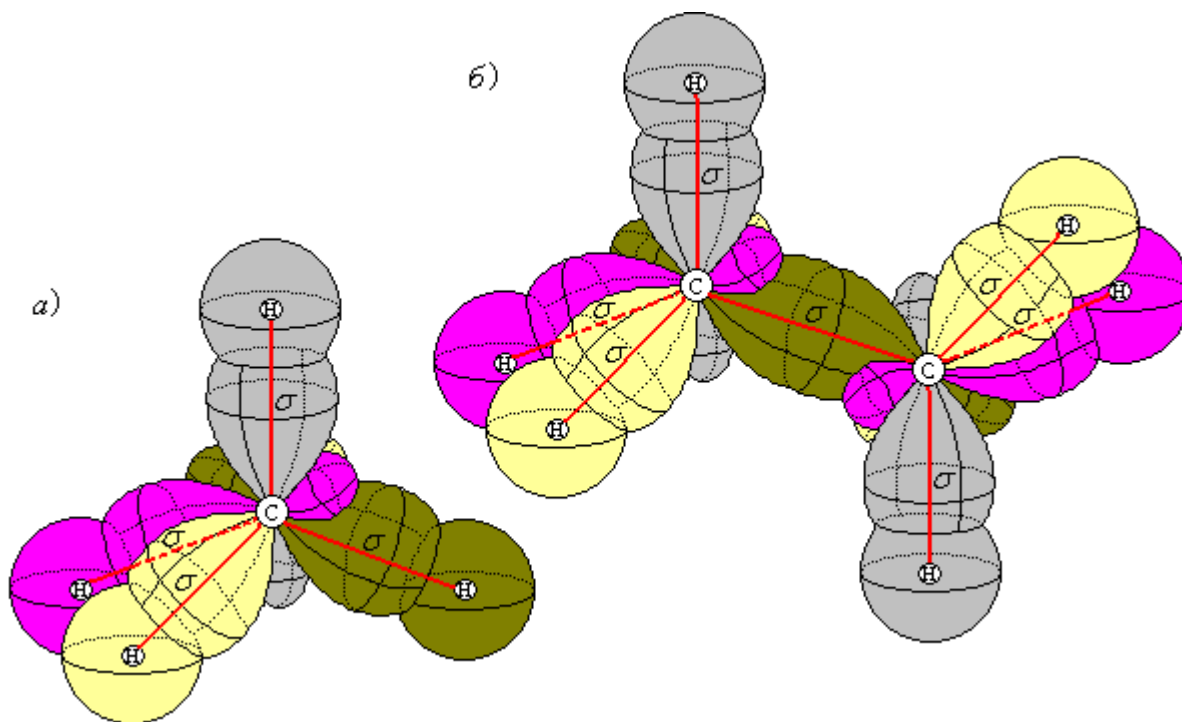


Рис. 9. а). Молекула метана [23, fig. 1.3]. б). Молекула этана [62, с. 72].

В молекуле этилена, $H_2C=CH_2$ (рис. 10) [61, 7.4], атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Два sp^2 -гибридизованных электрона атома углерода образуют σ -связи с атомами водорода, а третий sp^2 -гибридизованный электрон образует σ -связь с другим атомом углерода. Все углы составляют 120 градусов. Негибридизованные p электроны атомов углерода образуют π -связь. Таким образом, двойная связь в молекуле этилена состоит из одной σ -связи и одной π -связи.

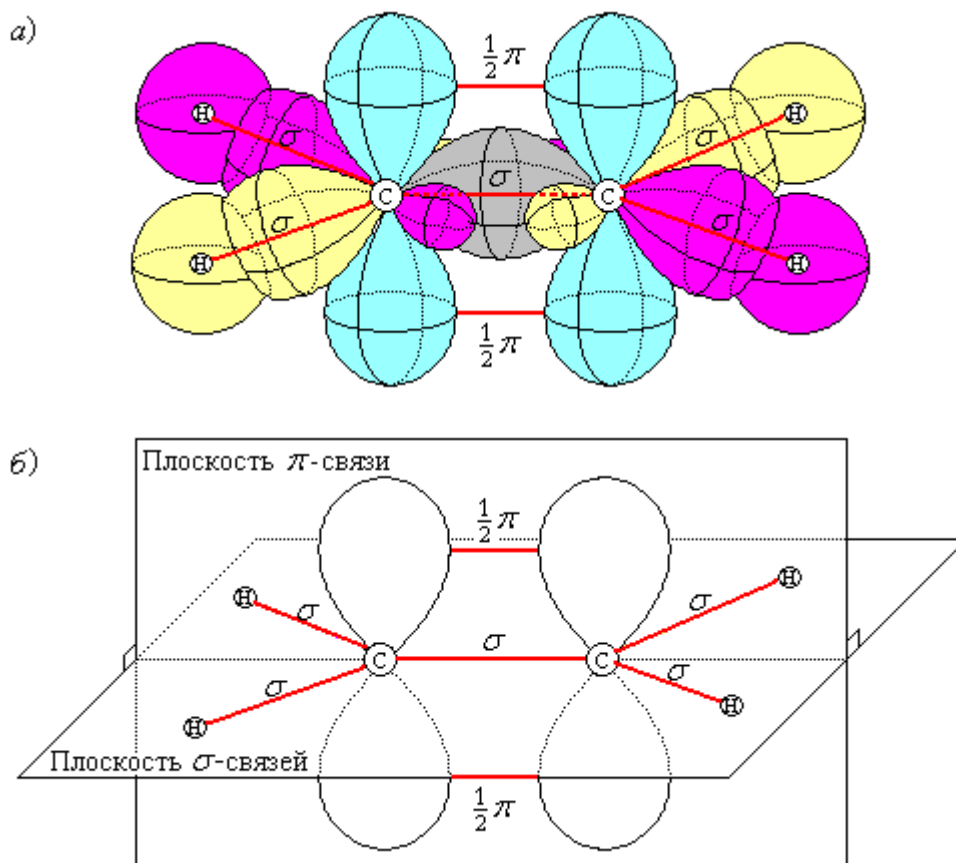


Рис. 10. Молекула этилена. а). Показаны связи и электронные облака, их образующие [26, рис. 3.11] [45, fig. 4.9] [62, с. 72-73]. б). Более наглядно показано, в какой плоскости находятся σ -связи, а в какой находится π -связь. π -связь одна, но располагается по разные стороны от σ -связи, соединяющей атомы углерода [19, рис. 19] [23, с. 42] [49, рис. 5.14].

Для молекулы этана выделяют две крайние конформации – заслоненную и заторможенную (подробнее см. в подразделе 2.3.1). В заслоненной конформации атомы водорода, принадлежащие различным атомам углерода, находят «друг напротив друга». В заторможенной конформации один из метильных радикалов повернут вокруг связи CC на 60 градусов относительно своего положения в заслоненной конформации. Заслоненная конформация является энергетически невыгодной, а заторможенная – энергетически выгодной. Если сделать аналогию для молекулы этилена, то в заслоненной конформации все четыре атома водорода должны располагаться в одной плоскости, а в заторможенной конформации торсионный угол $HCCN$ должен составлять 90 градусов. По аналогии с этаном, можно предположить, что заслоненная конформация

этилена будет энергетически невыгодной, а заторможенная – энергетически выгодной. Однако это не так; устойчивой является заслоненная конформация, а заторможенная вообще не может существовать. Рисунок 10 объясняет, почему это так. Поскольку негибридизованные p -орбитали располагаются перпендикулярно sp^2 -гибридизованным орбиталям, то плоскость π -связи, образуемой p -орбиталями, расположена перпендикулярно плоскости σ -связей, образуемой sp^2 -орбиталями (и s -орбиталями атомов водорода). Если представить себе этилен в заторможенной конформации, то p -орбитали различных атомов углерода окажутся в перпендикулярных плоскостях, в результате π -связь не сможет образоваться⁸.

В молекуле же этана вращение одного метильного радикала относительно другого происходит свободно, т.к. при этом никакая связь не разрывается (см. рис. 9) [23, с. 55].

В молекуле ацетилена, $HC \equiv CH$ (рис. 11), атомы углерода находятся в состоянии sp -гибридизации. Один sp -гибридизованный электрон образует σ -связь с атомом водорода, а другой sp -гибридизованный электрон образует σ -связь с другим атомом углерода. Угол составляет 180 градусов. Негибридизованные p электроны образуют две π -связи. Таким образом, тройная связь в молекуле ацетилена состоит из одной σ -связи и двух π -связей.

⁸ На самом деле, аналогом заторможенной конформации для этилена является так называемая перпендикулярная форма (аналог заслоненной конформации называется плоской формой). Но если в плоской форме атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, то в перпендикулярной – в состоянии sp^3 -гибридизации; каждый атом углерода образует по две σ -связи с атомами водорода, одну σ -связь с другим атомом углерода, а также имеет одну свободную sp^3 -орбиталь. Таким образом, связь CC является одинарной, а не двойной, как в плоской форме. Переход из плоской формы в перпендикулярную описан здесь: [53, с. 260], но этот переход нельзя считать чисто конформационным, т.к. происходит разрыв связи (чего не должно быть по определению конформационного перехода, приведенного во вступлении к этой главе).

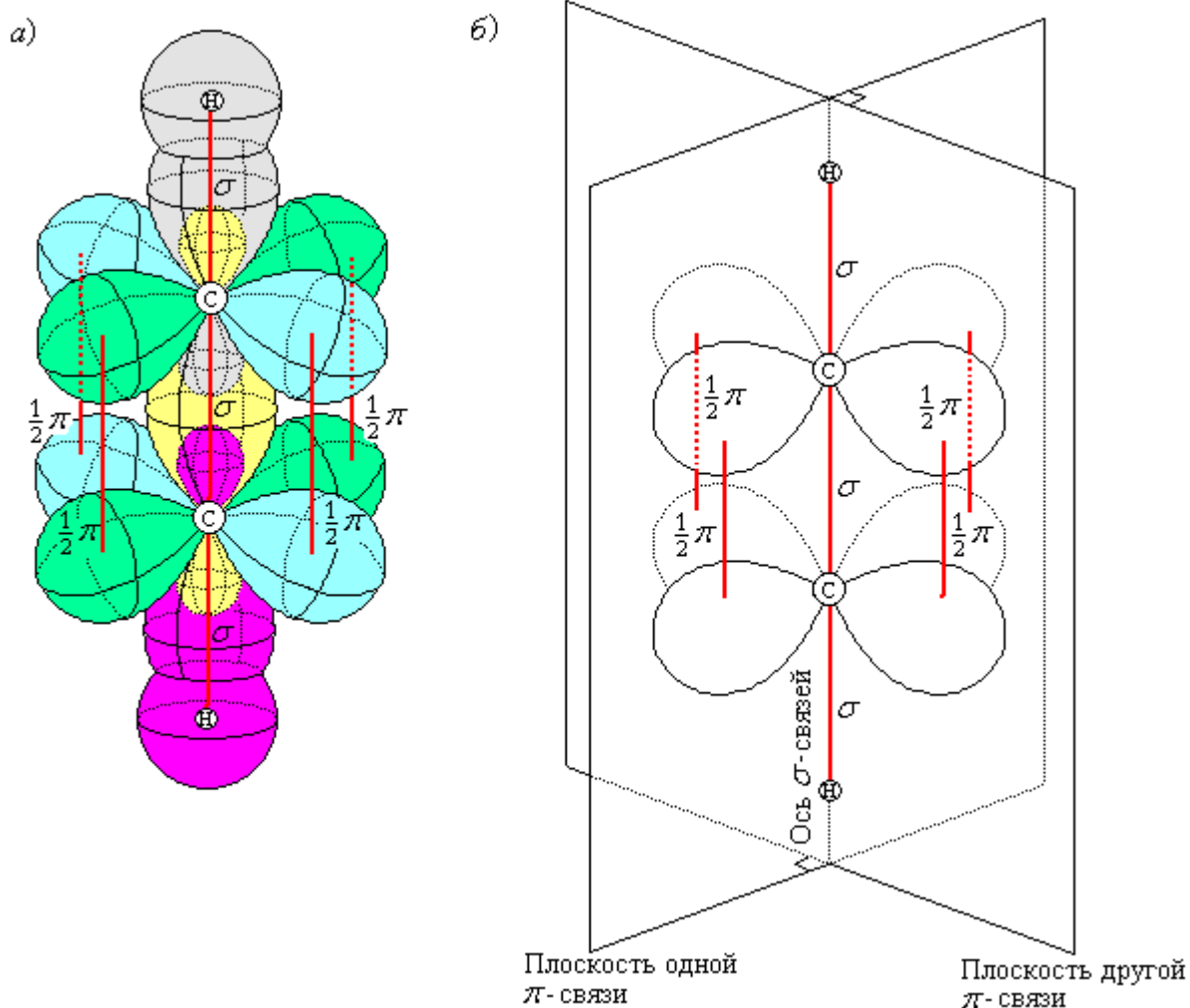


Рис. 11. Молекула ацетилена. а). Показаны связи и электронные облака, их образующие [23, fig. 1.4] [45, fig. 4.10] [49, рис. 5.15] [62, с. 73]. б). Более наглядно показано, в каких плоскостях располагаются π -связи [19, рис. 20].

Далее отметим, что ковалентную связь могут образовывать только неспаренные электроны. Рассмотрим молекулу аммиака, NH_3 (рис. 12) [20, с. 330] [61, 6.2.1]. Азот находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Три неспаренных sp^3 -электрона образуют σ -связи с атомами водорода. Углы между связями близки к $\arccos(-1/3)$. Связи направлены к трем из четырех вершин воображаемого тетраэдра⁹, а в сторону четвертой вершины смотрит sp^3 -орбиталь, занятая двумя электронами.

Отметим, что углы здесь все же несколько отличаются от $\arccos(-1/3)$ и составляют 107.3 градуса [53, с. 314] [67, с. 97].

⁹ Такое «пирамидальное» расположение связей позволяет азоту образовывать оптически активные соединения, описанные здесь: [20, с. 343] [66, с. 45].

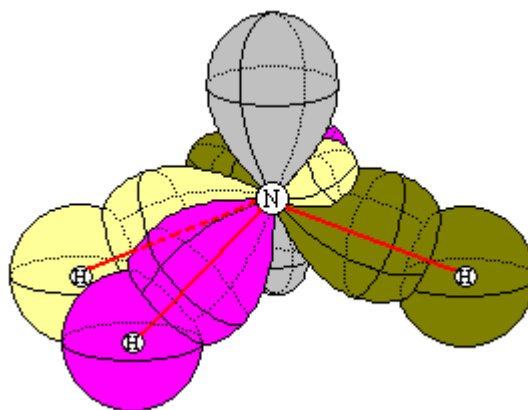


Рис. 12. Молекула аммиака [62, с. 74].

Рассмотрим молекулу воды, H_2O (рис. 13) [61, 6.2.2, 6.3.1]. Кислород находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Два неспаренных sp^3 -электрона образуют σ -связи с молекулами водорода. Угол между связями близок к $\arccos(-1/3)$. Связи направлены к двум из четырех вершин воображаемого тетраэдра, а к двум другим вершинам направлены sp^3 -орбитали, содержащие по два электрона.

Отметим, что здесь угол отличается от $\arccos(-1/3)$ еще больше, чем у аммиака, и составляет 104.45 градуса [53, с. 314] [67, с. 97].

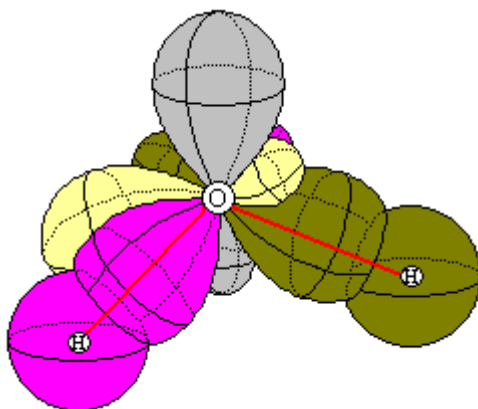
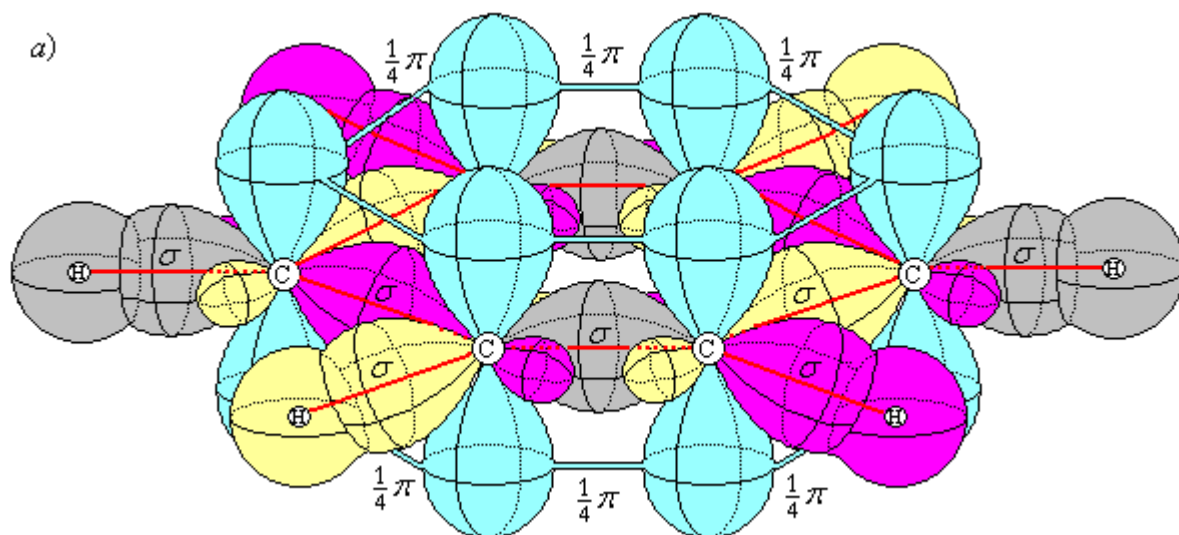


Рис. 13. Молекула воды [62, с. 74].

Рассмотрим молекулу бензола, C_6H_6 (рис. 14) [61, 8.3.2, 11.1, 11.2]. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Два sp^2 электрона атома углерода образуют σ -связи с другими атомами углерода, а третий sp^2 электрон образует σ -связь с атомом водорода. Связи лежат в плоскости, все

углы CCC и CSH составляют 120 градусов. Именно поэтому молекула бензола представляет собой плоский шестиугольник (внутренний угол при вершине правильного шестиугольника составляет 120 градусов). Негибридизованные p орбитали атомов углерода располагаются перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Электроны этих орбиталей образуют единое циклическое π -электронное облако, расположенное над и под плоскостью. Другая трактовка: p электрон атома углерода образует π -связи с двумя соседними атомами углерода. Эти связи получают «половинными», а вместе с σ -связями, образуемыми sp^2 электронами, связи между атомами углерода в молекуле бензола можно считать «полуторными».



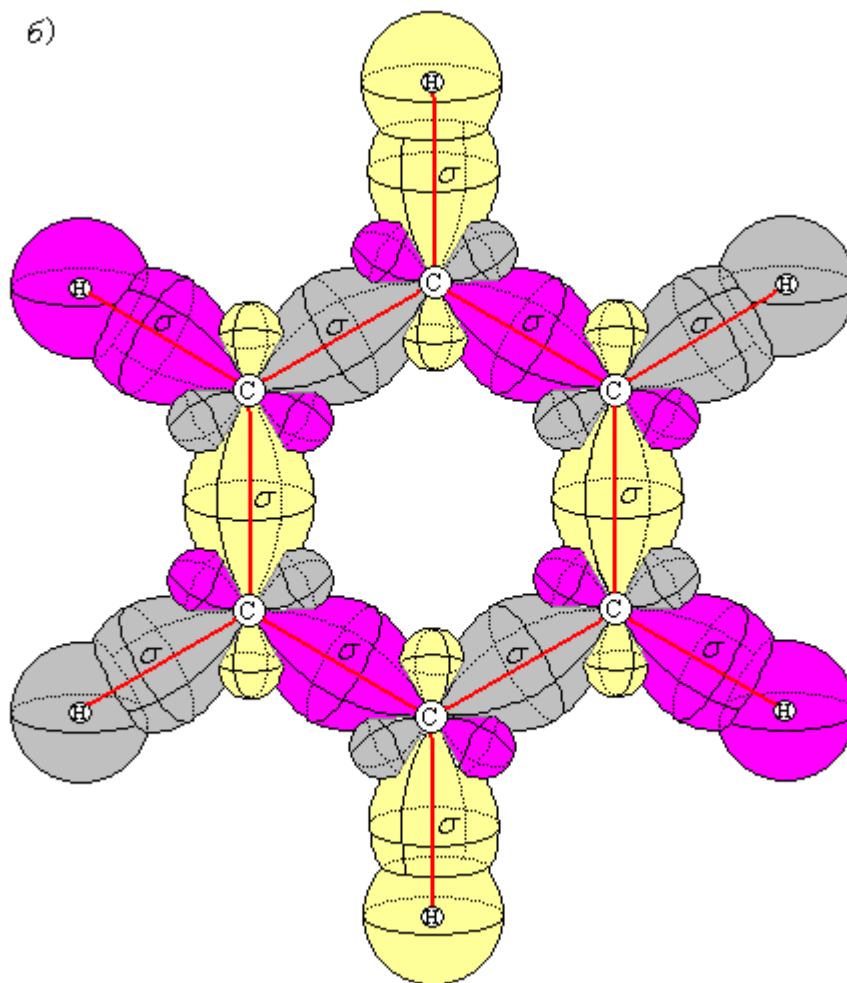
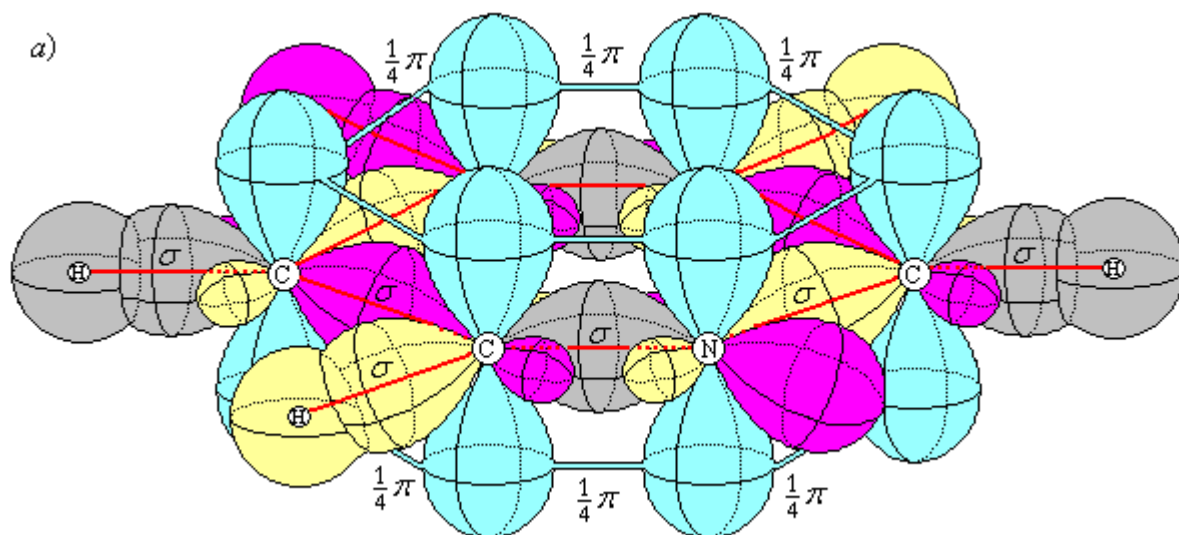


Рис. 14. Молекула бензола. а). Общий вид; показаны все орбитали, участвующие в образовании связей [21, рис. 6.1, 6.2]. б). «Вид сверху» на бензольное кольцо; p -орбитали и π -связи не показаны.

Рассмотрим молекулу пиридина, C_5H_5N (рис. 15, рис. 19 б) [45, с. 401] [66, с. 383-384]. Она отличается от молекулы бензола тем, что один из атомов углерода заменен на атом азота (и отсутствует соответствующий атом водорода). Как и в молекуле бензола, атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Атом азота тоже находится в состоянии sp^2 -гибридизации, но у него, в отличие от атома углерода, не три неспаренных sp^2 электрона, а два (и еще пара спаренных sp^2 электронов). Неспаренные sp^2 электроны атома азота образуют σ -связи с атомами углерода, угол между связями составляет 120 градусов. В ту сторону, где в случае молекулы бензола был бы атом водорода, направлена sp^2 орбиталь атома азота, содержащая два электрона. Неспаренная p орбиталь атома азота участвует в

образовании единого π -электронного облака вместе с неспаренными p орбиталями атомов углерода. Либо можно сказать, что p электрон атома азота образует две «половинные» π -связи с соседними атомами углерода (таким образом, связи NC в молекуле пиридина, также как и CC , можно считать «полуторными»).



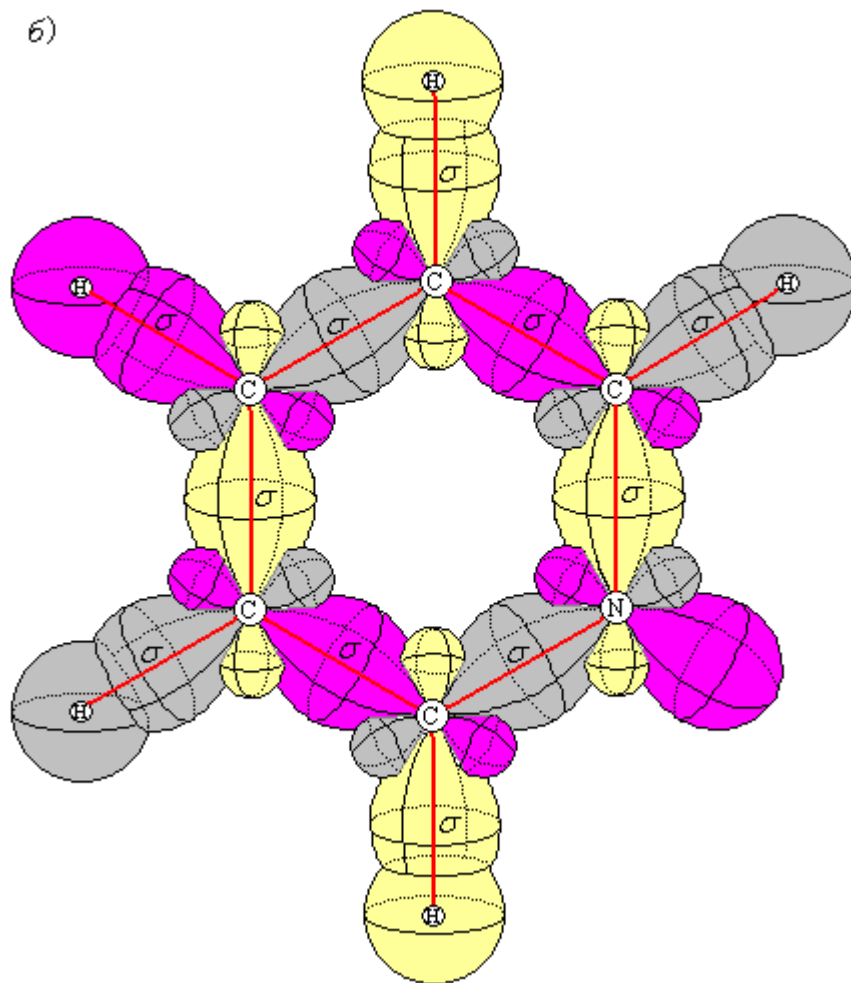


Рис. 15. Молекула пиридина. а). Общий вид; показаны все орбитали, участвующие в образовании связей [62, с. 890]. б). «Вид сверху» на пиридиновое кольцо; p -орбитали и π -связи не показаны [62, с. 893]

Рассмотрим молекулу N-оксида пиридина, $C_5H_5N^+O^-$ (рис. 16, рис. 20 а). Данная молекула образуется по донорно-акцепторному механизму. Сначала атом азота (донор) теряет электрон, а атом кислорода (акцептор) его приобретает. Атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации, но не как атом с пятью электронами на внешней оболочке, а как атом с четырьмя электронами на внешней оболочке (электронная конфигурация $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^1$). Атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации, но не как атом с шестью электронами на внешней оболочке, а как атом с семью электронами на внешней оболочке (электронная конфигурация $1s^2 2(sp^3)^2 2(sp^3)^2 2(sp^3)^2 2(sp^3)^1$). Атом азота образует все те же связи, что и в молекуле пиридина, кроме того, на его sp^2 орбитали, на

которой были два спаренных электрона, оказывается только один неспаренный электрон. А атом кислорода имеет три пары спаренных sp^3 электронов и один неспаренный sp^3 электрон. Неспаренный sp^2 электрон атома азота и неспаренный sp^3 электрон атома кислорода образуют σ -связь.

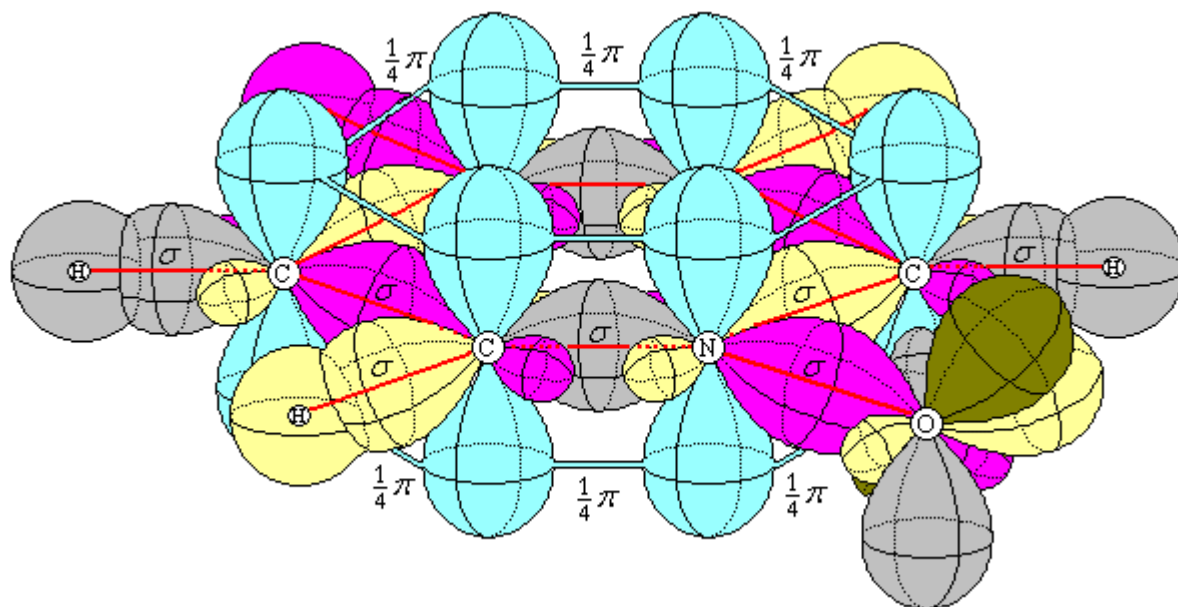


Рис. 16. Молекула N-оксида пиридина. Положительный заряд приходится на атом азота, а отрицательный – на атом кислорода.

Положительный заряд, который мы выше рассмотрели приходящимся на атом азота, может «гулять» по пиридиновому кольцу. То есть, отойти к любому атому углерода (рис. 17, рис. 20 б-г). Электронная конфигурация атома азота снова будет как у атома с пятью электронами на внешней оболочке в sp^2 -гибризованном состоянии, однако в возбужденном состоянии: один из спаренных sp^2 электронов распаривается и спаривается с p электроном (выше по энергии): $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^2$ (для сравнения, электронная конфигурация основного состояния $1s^2 2(sp^2)^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^1$). А атом углерода, к которому отошел положительный заряд, будет вести себя как атом с тремя электронами на внешней оболочке в sp^2 -гибризованном состоянии (электронная конфигурация $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1$). В результате мы имеем, что атом азота образует все те же σ -связи, но не участвует в образовании единого π -электронного облака потому что на его

негибридизованной p орбитали находятся два спаренных электрона. А атом углерода, которому отошел положительный заряд, также образует все те же σ -связи, но тоже не участвует в образовании единого π -электронного облака, потому что на его p орбитали в данном случае электронов просто нет.

Отметим, что если бы атом азота в рассмотренном выше случае не находился бы в возбужденном состоянии, он бы имел только два неспаренных sp^2 электрона, то есть, мог бы образовать только две σ -связи, и молекула N-оксида пиридина не могла бы существовать (речь идет, конечно, только о случае, когда положительный заряд находится не на атоме азота).

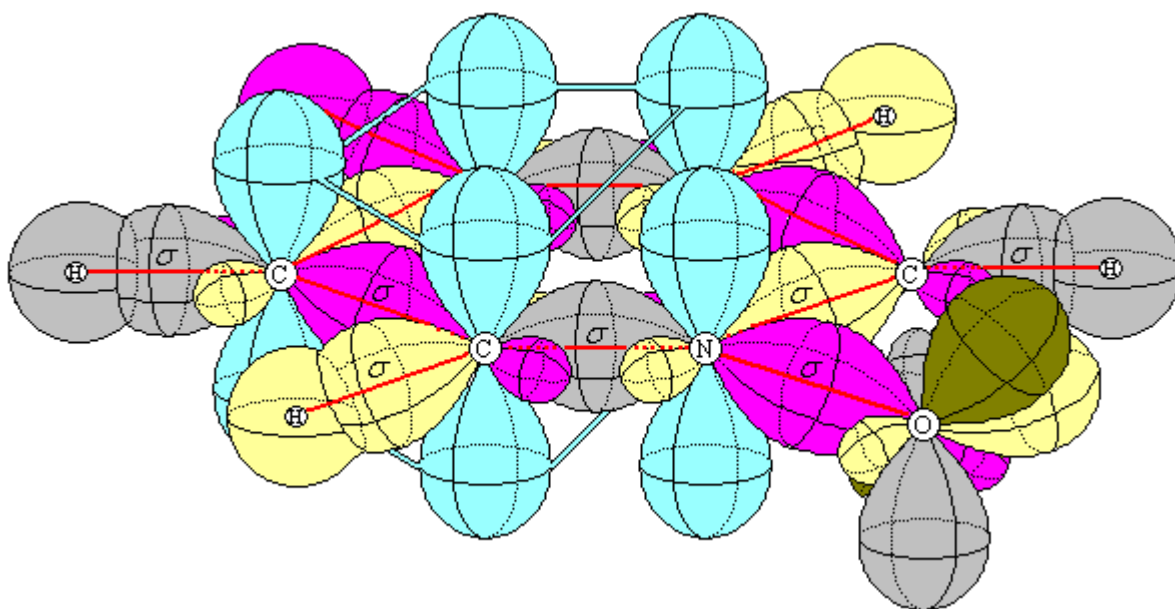


Рис. 17. Молекула N-оксида пиридина. Положительный заряд приходится на крайний правый атом углерода, отрицательный заряд приходится на атом кислорода, атом азота нейтрален.

Рассмотрим, как еще может быть устроена молекула N-оксида пиридина. Она может быть устроена следующим образом (рис. 18, рис. 20 д-ж): атом кислорода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и нейтрален (электронная конфигурация $1s^2 2(sp^2)^2 2(sp^2)^2 (sp^2)^1 2p^1$), атом азота в состоянии sp^2 -гибридизации и содержит положительный заряд (электронная конфигурация $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^1$), а отрицательный заряд приходится на один из атомов углерода (он будет себя вести как атом с пятью

электронами на внешней оболочке в состоянии sp^2 -гибридизации, причем в возбужденном состоянии, электронная конфигурация $1s^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^2$; а у основного состояния была бы $1s^2 2(sp^2)^2 2(sp^2)^1 2(sp^2)^1 2p^1$). Атом углерода, имеющий отрицательный заряд, образует все те же σ -связи, но не участвует в образовании единого π -электронного облака, потому что на его p орбитали два спаренных электрона. Атом азота образует все те же σ -связи, но в образовании единого π -электронного облака тоже не участвует, хоть и имеет один неспаренный p электрон, этот электрон образует π -связь с атомом кислорода. Атом кислорода имеет один неспаренный sp^2 электрон, который образует σ -связь с атомом азота, и один неспаренный p электрон, который образует π -связь с атомом азота. Таким образом, связь NO получается двойной.

Отметим, что если бы атом углерода, содержащий отрицательный заряд, не находился бы в возбужденном состоянии, он бы имел только два неспаренных sp^2 электрона, мог бы образовать только две σ -связи, и молекула не могла бы существовать.

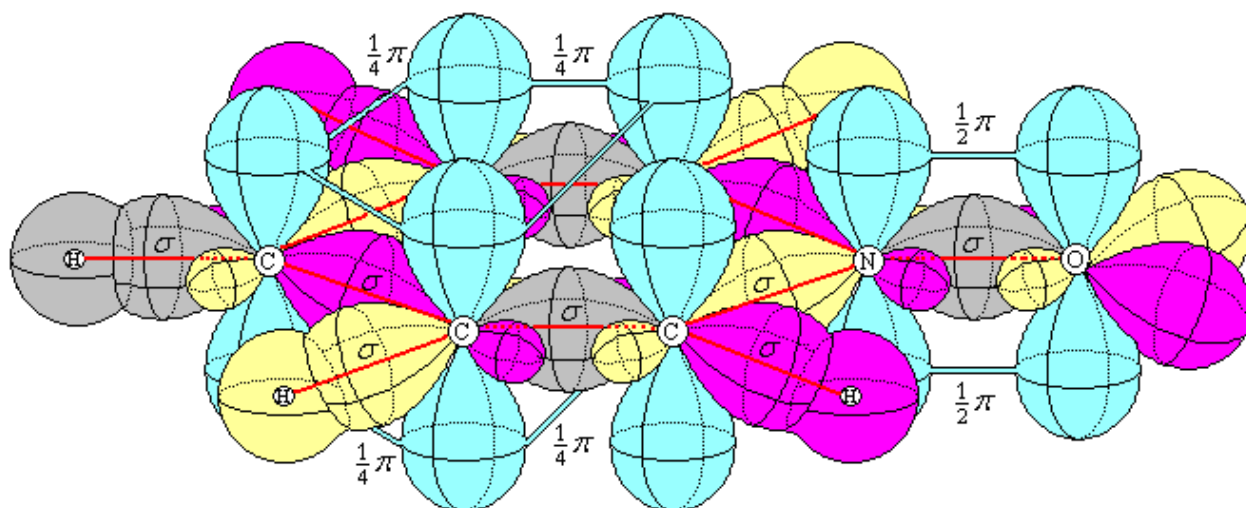


Рис. 18. Молекула N-оксида пиридина. Положительный заряд приходится на атом азота, отрицательный – на правый ближний атом углерода. Атом кислорода нейтрален.

1.3.4. N-оксиды: описание, применение, актуальные задачи

В предыдущем подразделе уже упоминался N-оксид пиридина. Расскажем несколько подробнее, что представляют собой N-оксиды (N-оксиды аминов).

Аминами [66, с. 39] называют органические производные аммиака, NH_3 , в которых один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы (например, метиламин, NH_2CH_3 , диметиламин, $NH(CH_3)_2$, триметиламин, $N(CH_3)_3$). Если две или три связи атома азота присоединяют один и тот же радикал, но связаны с разными его атомами (в результате чего образуется «кольцо» «азот – радикал – азот»), такие амины называют гетероароматическими [20, 9.1.1] [66, с. 47]. Примеры: пиперидин, пиридин, хинолин (рис. 19).

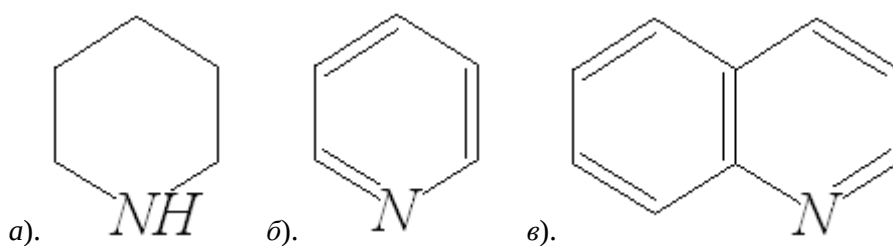


Рис. 19. а). пиперидин, б). пиридин, в). хинолин

N-оксиды (оксиды аминов) – производные третичных аминов, $R_3N^+ - O^-$ (атом кислорода связывается с атомом азота) [66, с. 69-70]. Гетероароматические амины также образуют N-оксиды.

В зависимости от распределения заряда в молекуле гетероароматического N-оксида, N-оксидная группа может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства. Это можно показать на примере N-оксида пиридина (рис. 20). Такая особенность данных соединений существенно влияет на их реакционную способность¹⁰ (при образовании

¹⁰ Поскольку N-оксидная группа может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства, то возможно осуществление реакций как электрофильного, так и нуклеофильного замещения. Реакции электрофильного замещения (сокращенно S_E) имеют общий вид $R-Z + E^+ \rightarrow R-E + Z^+$, где E^+ – электрофил, а Z – уходящая частица (электрофуг). Электрофил не обязательно должен нести положительный заряд, он должен быть положительным только относительно Z . Реакции нуклеофильного замещения (сокращенно S_N) имеют общий вид $R-X + N^- \rightarrow R-N + X^-$, где N^- – нуклеофил, а X – уходящая частица (нуклеофуг). Нуклеофил не обязательно должен нести отрицательный заряд, он должен быть

комплексных соединений; молекула N-оксида присоединяется к аддукту через N-оксидную группу, примеры рассмотрены в разделе 3.1). На рис. 20, в структурах *а-г* N-оксидная группа имеет электронодонорный характер, атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В структурах *д-ж* N-оксидная группа имеет электроноакцепторный характер, атом кислорода находится в состоянии sp^2 -гибридизации.

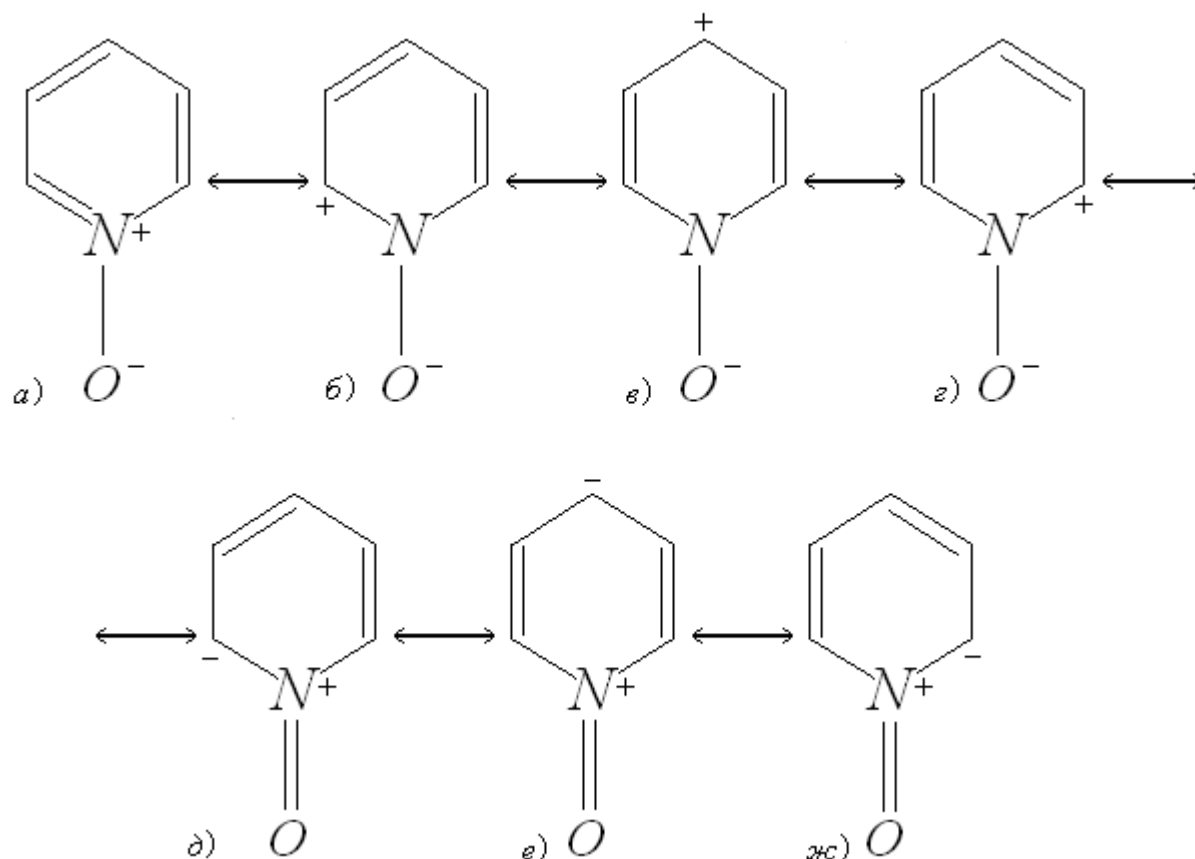


Рис. 20. Мезомерные структуры N-оксида пиридина [66, с. 405-406] [73, рис. 1] [74, схема 1] [75, рис. 1] [76, рис. 1]

В свою очередь, распределение заряда может зависеть от строения конформера рассматриваемой молекулы [77] [78] [79]. Таким образом, определив строение конформера, мы можем предсказать и его химические свойства [17].

Как уже было сказано во введении, многие гетероароматические N-оксиды проявляют высокую биологическую (канцерогенную, мутагенную,

отрицательным только относительно X. В работах [68] [69] [70] [71] [72] было показано, что скорости реакций S_N в ряду гетероароматических N-оксидов значительно ускоряются при образовании комплексных соединений с кислотами Льюиса и Бренстеда-Лоури.

канцеростатическую, фунгицидную, бактерицидную, рострегулирующую) активность, чем обуславливают практический интерес [7, с. 3] [77] [79]. Кроме того, многие молекулярные комплексы N-оксидов обладают представляющими интерес физическими свойствами (магнитными, электропроводящими, нелинейно-оптическими) [79].

В силу высокой биологической активности и упомянутых физических свойств, конформационный анализ гетероароматических N-оксидов на основе квантовомеханических расчетов представляет существенный интерес. В настоящей работе выполнена проверка гипотезы о перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы при повороте фрагмента молекулы вокруг связи NO (пункты 3.1.2.1, 3.1.2.3, подпункт 3.1.2.2.1), а также при изменении длины связи NO (пункт 3.1.2.4).

Глава 2. Развитие методики проведения эксперимента по конформационному анализу: использование теории функционала плотности

2.1. Описание программного пакета ABINIT

ABINIT – программный пакет, предназначенный для проведения расчетов на основе метода функционала плотности [21, с. 361] [58, с. 24-25] [80]. Основной программный код написан на языке Fortran и предназначен для поиска полной энергии, электронной плотности и волновой функции различных квантовых систем (молекул, либо периодических структур). На основе данных об электронной структуре возможен расчет макроскопических свойств исследуемых объектов: динамические, диэлектрические, механические, магнитные, термодинамические и другие характеристики. Кроме того, в состав пакета входят различные утилиты для решения дополнительных задач, например:

- *cut3d.exe* – для анализа и переформатирования данных об электронной плотности, электростатическом потенциале и волновой функции системы.
- *aim.exe* – для анализа электронной плотности атомов в составе молекул (atom in molecule). Согласно Бейдеру [23, с. 57-59] [42, с. 487-491] [53, 8.9] [81], границами между отдельными атомами следует считать поверхности, к которым асимптотически стремятся градиентные линии электронной плотности (градиентная линия – линия, в любой точке которой градиент электронной плотности направлен по касательной к ней).
- *band2esp.exe* – для визуализации дисперсионных кривых фононных спектров.
- *StructureViewer.py* (написана на языке Python) – для просмотра атомных структур.
- *BandStructureMaker.py* (написана на языке Python) – для просмотра полученных в расчете зонных спектров.

Код программы ABINIT и дополнительных утилит можно скачать с официального сайта [80]. Затем необходимо провести компиляцию.

В ABINIT используется метод псевдопотенциалов (т.е. электростатические потенциалы ядер заменены на соответствующие электростатические потенциалы атомных остовов – атомов, лишенных валентных оболочек), а электронная плотность рассматривается применительно к валентным электронам. Псевдопотенциалы могут быть заданы в различной форме (указываются фамилии авторов приближения): Troullier-Martins, TM [82], Goedecker-Teter-Hutter, GTH [83], Hatrwigsen-Goedecker-Hutter, HGH [84]. Возможно использование различных приближений обменно-корреляционного потенциала, например: приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) (74) [35, с. 18] [38, с. 34] [39, с. 71] [44, с. 368] [57, с. 345] [58, с. 27], обобщенно-градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA) (76) [35, с. 46] [37, 15.6.2] [38, с. 35] [39, с. 72] [44, с. 369] [57, с. 346-347]. ABINIT использует базис из плоских волн.

Информация об используемом приближении для обменно-корреляционного потенциала объединена с информацией об используемых псевдопотенциалах в общие файлы. При выполнении единичного расчета (вычисление энергии и электронной плотности некоторой заданной системы), необходимо использовать только один вид файлов с приближениями. Каждый файл относится к определенному сорту атомов; всего имеется несколько различных видов файлов приближений, каждый из которых содержит то или иное количество файлов для различных сортов атомов.

При запуске ABINIT важно, чтобы в общем каталоге находились: сама программа *abinis.exe*, файлы динамической библиотеки *cyggcc_s-1.dll*, *cygwin1.dll* и *cyggfortran-3.dll*, входной файл **.in*, управляющий файл **.fls*, а также файлы с информацией об используемых приближениях. Командная строка для запуска программы выглядит следующим образом:

```
abinis < *.fls > *.log
```


где **.log* – имя создаваемого файла, куда будет записываться различная информация о ходе расчета. Управляющий файл **.fls* имеет следующую структуру:

- Первая строка: имя входного файла, **.in*
- Вторая строка: имя создаваемого выходного файла, **.out*
- Третья строка: префикс для имени входных файлов с информацией об электронной структуре. Обычно они не используются, но можно указать **_input*.
- Четвертая строка: префикс для имени выходных (создаваемых) файлов с информацией об электронной структуре. Если указать *** (под звездочкой имеется в виду некоторое название), то будут созданы файлы **_DDB*, **_DEN*, **_EIG* и **_WFK*.
- Пятая строка: префикс для имени временных файлов. Например, *tmp*.
- Шестая строка и далее: список названий файлов с приближениями, в правильном порядке (то есть, в том же порядке, в каком сорта атомов перечислены в **.in* файле).

Таким образом, будут созданы файлы **.out*, **.log*, **_DDB*, **_DEN*, **_EIG* и **_WFK*.

Во входном файле **.in* содержится информация о рассматриваемой квантовой системе. Она задается при помощи набора параметров. Можно рассматривать либо систему конечного размера (отдельная молекула в некотором объеме), либо периодическую систему (монокристалл; задаются базисные атомы и правила трансляции, в результате чего получается периодическая, квазибесконечная система). Одни параметры являются общими для этих задач, другие предназначены только для второй задачи. Ниже перечислены некоторые наиболее используемые параметры [58, с. 28-42]:

- **acell** – для периодических структур задает периоды атомной решетки, а для непериодических – размеры модельного объема, а который заключена система. Пример: **acell 10 10 10**. Единицы измерения, по умолчанию – атомные, одна единица составляет 0.529177 Å.
- **ntypat** – задает количество различных типов атомов в ячейке или молекуле. Например, для молекулы водорода, H_2 , имеем **ntypat 1**, а для молекулы этанола, C_2H_5OH , имеем **ntypat 3**.

- **znuc1** – задает типы атомов в ячейке или молекуле (их атомные номера). Например, для молекулы водорода, H_2 , имеем znuc1 1, а для молекулы этанола, C_2H_5OH , имеем znuc1 6 1 8.
- **natom** – задает общее количество атомов в ячейке или молекуле. Так, для H_2 имеем natom 2, а для молекулы C_2H_5OH имеем natom 9.
- **typat** – задает типы атомов. Например, пусть имеется молекула C_2H_5OH и для неё задано, что порядковые номера входящих в неё атомов следующие: znuc1 6 1 8. Тогда атому *C* присваивается тип 1, атому *H* - тип 2, атому *O* - тип 3. Молекула содержит два атома первого типа, шесть атомов второго типа и один атом третьего типа, тогда нужно записать: typat 1 1 2 2 2 2 2 2 3.
- **xcart** – задает декартовы координаты ядер атомов, по умолчанию – в атомных единицах. Например, для молекулы водорода, H_2 , нужно записать

```
xcart
-0.7  0.0  0.0
 0.7  0.0  0.0
```

 Если для молекулы C_2H_5OH задать znuc1 6 1 8 и типы атомов typat 1 1 2 2 2 2 2 2 3, то координаты атомов нужно указывать в соответствующем порядке (сначала для атомов углерода, затем водорода и затем для кислорода).
- **rprim** – задает вектора трансляции ячейки в единицах, заданных параметром acell (то есть, в долях периода решетки). Например, для кубической примитивной, тетрагональной примитивной и для ромбической примитивной решеток Браве имеем:

```
rprim
1  0  0
0  1  0
0  0  1
```
- **xred** – задает положения атомов в пределах ячейки. Например, структура кремния, *Si*, представляет собой две ГЦК ячейки, сдвинутые на 1/4 пространственной диагонали. Для нее следует записать:

```
acell 10.18 10.18 10.18 # атомные единицы
rprim
0.0  0.5  0.5
0.5  0.0  0.5
0.5  0.5  0.0
xred
0.00  0.00  0.00
0.25  0.25  0.25
```

 Базис составляют два атома, и они транслируются при помощи векторов {0.0, 0.5, 0.5}, {0.5, 0.0, 0.5}, {0.5 0.5, 0.0}.
- **angdeg** – задает углы между векторами трансляции (вторым и третьим, первым и третьим, первым и вторым). Параметр является необязательным, если заданы сами вектора трансляции (и наоборот).

- **step** – задает максимальное число циклов самосогласования при решении системы уравнений Кона-Шема (69).
- **toldfe** – задает точность расчета энергии, в единицах Хартри (1 единица равна 27.21138 эВ). Если в эксперименте рассматривается одна молекула, то энергия будет выражена в единицах Хартри на молекулу, 1 единица эквивалентна 2625.5 кДж на моль. При задании точности расчета, обычно указывается 10^{-6} единицы. Цикл самосогласования завершается в двух случаях: либо пока изменение энергии системы от одной итерации к другой не станет меньше величины, заданной параметром **toldfe**, либо пока число циклов не достигнет значения, заданного параметром **step** (но требуемая точность может быть не достигнута, поэтому для параметра **step** нежелательно указывать малое число).

2.2. Описание методики

2.2.1. Варьирование конформационных параметров

Для возможности осуществления экспериментов по конформационному анализу, в рамках данной работы была написана дополнительная утилита *conform.exe*, которая позволяет изменять конформацию заданной молекулы по некоторому заданному набору правил, сохраняя при этом промежуточные конформации в формате **.in* (предназначенном для ABINIT). Изменение конформации может представлять собой изменение длин связей, углов между связями, торсионных углов (в заданных пределах и с заданным шагом). Возможно совместное либо независимое варьирование нескольких конформационных параметров.

Правила, по которым осуществляется изменение конформации, задаются в специальном файле **.cnf*. На его основе утилита создает набор **.in* файлов, а параллельно и набор управляющих **.fls* файлов. Прежде чем описать структуру файла **.cnf* в целом, покажем, каким образом задаются положения атомов.

Будем задавать положение некоторого атома *A* (рис. 21). Для этого нам понадобятся другие атомы: *B*, *C* и *D*. Положение атома *A* будем задавать в сферической системе координат, в центре которой находится атом *B*.

Расстояние AB равно r . Ось z направим как продолжение связи CB . В отличие от обычной сферической системы, угол θ здесь будем отсчитывать не между z и r , а между $-z$ и r , так чтобы это был угол связи CBA . Далее, определимся с углом φ . В качестве $\varphi = 0$ выберем плоскость BCD (атом D может быть связан либо с C , либо с B). А отсчитывать угол φ будем против часовой стрелки.

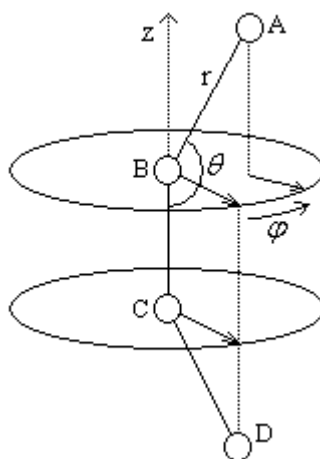


Рис. 21. Задание положения атома по трем другим атомам

Могут быть использованы не все вспомогательные атомы. Если не указан атом D (так может быть, если атом C еще не связан ни с каким атомом, кроме B , а атом B еще не связан ни с каким атомом, кроме A и C), то угол φ произволен. Если не указаны атомы D и C (если атом B еще не связан ни с каким атомом, кроме A), углы θ и φ произвольны. Однако если указанные связи имеются, нужно использовать все возможные вспомогательные атомы.

Пример: молекула воды, H_2O . Атом кислорода указывается первым, поэтому он без координат. На расстоянии $0.9584 \text{ \AA}$ от атома номер 1 (т.е. от атома кислорода) находится атом водорода. На таком же расстоянии находится другой атом водорода, а угол HOH равен 104.45 градуса.

Два других примера: молекула метана, CH_4 , и молекула бензола, C_6H_6 .

Вода:

```
1 O
2 H 0.9584 1
3 H 0.9584 1 104.45 2
```

Метан:

```
1 C
2 H 1.087 1
3 H 1.087 1 109.47 2
4 H 1.087 1 109.47 2 120 3
5 H 1.087 1 109.47 2 240 3
```

Бензол:

```
1 C
2 H 1.09 1
3 C 1.39 1 120 2
4 H 1.09 3 120 1 0 2
5 C 1.39 3 120 1 180 2
6 H 1.09 5 120 3 0 4
7 C 1.39 5 120 3 180 4
8 H 1.09 7 120 5 0 6
9 C 1.39 7 120 5 180 6
10 H 1.09 9 120 7 0 8
11 C 1.39 9 120 7 180 8
12 H 1.09 11 120 9 0 10
```

В общем случае команда, задающая положение атома по трем (или менее) другим атомам, выглядит так:

$$\{\text{№}\} \{\text{знак}\} [\{r\} \{\text{№ B}\} [\{\theta\} \{\text{№ C}\} [\{\varphi\} \{\text{№ D}\}]]]$$

Необязательные параметры заключены в квадратные скобки, []. Номера $\{\text{№ B}\}$, $\{\text{№ C}\}$ и $\{\text{№ D}\}$ – это номера вспомогательных атомов, положение которых задано раньше. Координаты $\{r\}$, $\{\theta\}$ и $\{\varphi\}$ могут быть либо числами, либо (см. далее) переменными или выражениями. Расстояния задаются в ангстремах, а углы – в градусах.

Рассмотрим изменение координат. В первом примере, в молекуле метана изменяем длину связей CH от $0.5 \text{ \AA}$ до $1.5 \text{ \AA}$ с шагом $0.05 \text{ \AA}$. Во втором примере, в молекуле воды изменяем угол связи от 70 до 140 градусов с шагом в 2 градуса и длину связей OH от $0.5 \text{ \AA}$ до $1.5 \text{ \AA}$ с шагом $0.05 \text{ \AA}$ (рассмотрены все варианты пар значений угол-длина связи). В третьем примере, опять же у молекулы воды меняем сначала угол связи от 70 до 140 градусов при неизменных длинах связей OH в $0.9584 \text{ \AA}$, а затем изменяем длины связей от $0.5 \text{ \AA}$ до $1.5 \text{ \AA}$ при неизменном угле, равном 104.45 градуса.

Молекула метана

```
1 C
2 H a 1
3 H a 1 109.47 2
4 H a 1 109.47 2 120 3
5 H a 1 109.47 2 240 3
For a = 0.5 to 1.5 step 0.05
  Molecule
End
Молекула воды
1 O
2 H b 1
3 H b 1 a 2
For a = 70 to 140 step 2
  For b = 0.5 to 1.5 step 0.05
    Molecule
  End
End
```

Молекула воды

```
1 O
2 H b 1
3 H b 1 a 2
Let b = 0.9584
For a = 70 to 140 step 2
  Molecule
End
Let a = 104.45
For b = 0.5 to 1.5 step 0.05
  Molecule
End
```

Таким образом, файл **.cnf* состоит из двух частей, в первой части описывается молекула, а во второй задаются команды по изменению ее конформационных параметров. Всего возможно три типа команд:

- Простое присваивание:
Let {переменная} = {выражение}
- Цикл:
For {переменная} = {нач. значение} to {кон. значение} step {шаг}
 {блок команд}
End
- И команда, создающая **.in* и **.fls* файлы для ABINIT, где в **.in* файле задана такая конформация рассматриваемой системы, которая соответствует текущим значениям переменных. Записывается команда следующим образом:
Molecule

Как было отмечено в начале подраздела, возможно совместное либо независимое варьирование нескольких конформационных параметров. Например, в первом примере (с метаном) длины связей *CH* изменяются совместно, не независимо. В втором примере (с водой) длины связей изменяются совместно, но независимо от угла (*a* угол – независимо от них).

Приведем еще один пример: в молекуле бензола будем изменять длину связи *CH* от 0.5 Å до 1.5 Å с шагом 0.05 Å, причем так, чтобы длины связей *CC* были постоянно в 1.3 раза больше длин *CH*.

```

1 C
2 H a 1
3 C b 1 120 2
4 H a 3 120 1 0 2
5 C b 3 120 1 180 2
6 H a 5 120 3 0 4
7 C b 5 120 3 180 4
8 H a 7 120 5 0 6
9 C b 7 120 5 180 6
10 H a 9 120 7 0 8
11 C b 9 120 7 180 8
12 H a 11 120 9 0 10
For a = 0.5 to 1.5 step
0.05
  Let b = 1.3 * a
  Molecule
End

```

Выражения допускают использование операций сложения, +, вычитания, −, умножения, *, деления, /, возведения в степень, ^ (операции выполняются с учетом приоритета). Приоритет может быть изменен посредством скобок, (). Допускается сколь угодно высокая вложенность. Перед открывающей скобкой может стоять название унарной операции. Возможны следующие унарные операции: синус, sin, косинус, cos, тангенс, tan, арксинус, asin, арккосинус, acos, арктагенс, atan, натуральный логарифм, ln, экспонента, exp, и абсолютное значение (модуль), abs. У синуса, косинуса и тангенса аргумент задается в радианах. Арксинус, арккосинус и арктангенс дают результат в радианах. Нужно помнить, что при задании конформации молекулы, углы должны быть заданы в градусах, так что при необходимости следует перевести углы из радиан в градусы.

Отметим, что {нач. значение}, {кон. значение} и {шаг} (в команде For) также могут быть выражениями, а не только числами. Однако для корректности работы утилиты желательно, чтобы значения выражений в заголовке цикла не менялись в ходе выполнения самого цикла.

До сих пор мы рассматривали способ задания расположения атома, опираясь на расположение других атомов системы. Однако часто бывает, что для рассматриваемой системы известны абсолютные декартовы координаты атомов. В связи с этим, существует еще один вид команды, задающей

расположение атома. От рассмотренной выше она отличается символом | в самом начале:

$$|\{N^{\circ}\} \{\text{знак}\} \{X\} \{Y\} \{Z\}$$

Все параметры здесь обязательны. $\{X\}$, $\{Y\}$ и $\{Z\}$ – значения абсолютных декартовых координат атома, в ангстремах. Они также могут быть не просто числами, а переменными или выражениями.

Если задавать систему атомов, не используя абсолютные координаты то, вообще говоря, абсолютные координаты будут неопределенны. Хоть утилита и ставит первый указываемый атом в начало координат, второй атом смещает относительно первого вдоль одной из координатных осей, а третий располагается с первыми двумя в одной и той же координатной плоскости, но команды, задающие относительные положения атомов, этого никак не отражают, и переход от относительных координат к абсолютным может быть реализован иначе (конечно, речь идет о случаях, когда для указания положения атома используется менее трех других атомов; если же используется три атома, абсолютные координаты которых уже точно определены, то переход к абсолютным координатам для данного атома однозначен). Особенность задания всех координат относительными состоит в том, что мы задаем только взаимное расположение атомов, а молекула как целое ориентируется в пространстве произвольным образом. Такой способ задания положений атомов имеет место быть, если у нас изначально есть приблизительная информация о конформационных параметрах исследуемой молекулы (длины связей, углы между связями, торсионные углы), но нет информации о координатах.

Если же у нас изначально есть приблизительная информация о координатах атомов в пространстве, можно использовать второй способ задания расположения атомов. Кроме того, для части атомов можно указать положение, используя абсолютные координаты, а для части – указать положение относительно других атомов. Но в этом случае, указывая

относительное положение, нужно использовать все три вспомогательных атома, чтобы координаты были определены точно.

Если же все положения атомов заданы относительными и молекула ориентирована в пространстве произвольно, задание положения какого-либо дополнительного атома при помощи абсолютных координат вообще не имеет смысла, т.к. его положение относительно молекулы будет неопределенно.

Если положение части атомов указывать в абсолютных координатах, а части – указывать относительно других атомов, то абсолютные координаты лучше указать для тех атомов, которые в ходе эксперимента (с изменением конформации) должны будут остаться неподвижными, а относительные – для атомов, положения которых должны будут меняться.

Утилита предварительно запрашивает от пользователя данные, необходимые для создания *.in и *.fls: максимальное число циклов самосогласования, точность расчета энергии, вид файлов с приближениями. Как было сказано в предыдущем разделе, существует два типа задач: для единичной молекулы и для периодической системы. Для второго случая предполагается, что в файле *.cnf заданы атомы базиса, а координаты и расстояния выражены не в ангстремах, а в долях периода решетки. Утилита для этого случая запросит также значения периодов решетки и правила трансляции (координаты векторов трансляции либо значения углов между этими векторами).

Помимо создания набора *.in и *.fls, утилита создает общий файл *.bat, содержащий набор командных строк для расчета в программе ABINIT каждой промежуточной конформации. Кроме того, параллельно с *.in и *.fls могут создаваться файлы *.dxr (предназначенные для просмотра программой 3ds.exe) для возможности визуального просмотра промежуточных конформаций. После создания *.in и *.fls, управление передается в *.bat. Он может также содержать (или не содержать) команды удаления файлов *.log, *_DDB, *_DEN, *_EIG и *_WFK промежуточных конформаций. Файлы *.out оставляются. Файлы *.out, помимо всей прочей информации, содержат

энергию системы, в единицах Хартри (на молекулу). После того, как *.bat будет выполнен, управление передается обратно в утилиту; она просматривает все полученные *.out файлы и записывает энергии всех рассчитанных конформаций в общий текстовый файл.

Если мы варьировали, скажем, значение какого-то определенного конформационного параметра, то мы, таким образом, получаем зависимость энергии от величины этого параметра.

2.2.2. Построение атомной системы

Утилита *conform.exe* также предоставляет другой, несколько отличающийся от описанного выше, способ построения и варьирования атомной системы с созданием набора входных файлов для ABINIT. В этом способе опять же используется текстовый файл, содержащий команды по построению и изменению системы. Ниже представлен набор основных команд:

- *setatom(x, y, z, n)* – добавить атом в систему. *x, y, z* – координаты атома (вещественные числа), *n* – порядковый номер (целое число от 1 до 118).
- *centersystem()* – перенос геометрического центра системы в начало координат (осуществляется параллельное перемещение всех атомов).
- *clearsystem()* – очистка системы (удаление всех атомов).
- *angstatom()* – преобразование координат атомов из ангстрем в атомные единицы. Вообще говоря, то, в каких единицах заданы координаты атомов в системе, определяется нестрого. Заданы только числа, а единицы измерения подразумеваются.
- *atomangst()* – преобразование координат атомов из атомных единиц в ангстремы.
- *savevirt(f, n, nc, ac)* – сохранение системы в файл. Если система сохраняется в файл *.dxr, то предполагается, что на момент сохранения координаты атомов указаны в ангстремах, а если сохраняется в *.in – то в атомных единицах. *f* – формат сохраняемого файла, *n* – имя файла (указывается без кавычек), *nc* – максимальное число циклов самосогласования, *ac* – размер модельного объема (в атомных единицах). Последние два параметра имеют смысл, если создается файл *.in; при создании *.dxr их можно задать равными нулю.

Форматы сохраняемого файла: 1 – файл *.dxr, 2 – файл *.in, от 3 до 10 – файл *.in и параллельное создание файла *.fls, в котором подразумевается

использование тех или иных видов файлов с приближениями (всего 8 вариантов).

- **setvirt(n, f)** – добавить в систему атомы из файла. Независимо от типа входного файла, координаты будут переведены в ангстремы. То есть, для *.dxr, *.mol и *.hin (где координаты заданы в ангстремах) они не изменяют значений, а для *.in – изменяют. n – имя файла (задается без кавычек), f – формат файла.

В данном случае, форматы файла следующие: 1 – файл *.dxr, 2 – файл *.mol (используется в программе chemsk12), 3 – файл *.hin (используется в программе HyperChem), 4 – файл *.in.

Большинство команд используют выделение некоторой области пространства, имеющей форму параллелепипеда, эллипсоида, цилиндра или конуса. Предварительно рассмотрим, как задаются эти области.

Прямоугольный параллелепипед ориентирован по координатным осям. Для его задания необходимо шесть вещественных величин – координаты одного угла и противоположного угла, x1, y1, z1, x2, y2, z2.

Эллипсоид ориентирован произвольно. Для его задания необходимо 12 величин (9 вещественных и 3 целочисленных): координаты центра, x0, y0, z0, полуоси, a, b, c, углы поворота вокруг осей, fi, psi, hi, и три величины, задающие порядок поворота вокруг осей, os1, os2, os3. Если все углы поворота равны нулю, то полуось a параллельна оси x, полуось b параллельна оси y, а полуось c параллельна оси z. Эллипсоид поворачивается не именно вокруг осей, а вокруг прямых, параллельных осям, так что его центр не сдвигается. Сначала происходит поворот на угол fi (против часовой стрелки) вокруг той оси, которая задана параметром os1. Затем поворот на угол psi вокруг оси, заданной параметром os2, и затем на угол hi вокруг оси, заданной при помощи os3. Например, если нужно сначала выполнить поворот вокруг оси x, затем y и затем z, то os1 = 1, os2 = 2, os3 = 3.

Круговой цилиндр ориентирован произвольно. Для его задания необходимо 7 вещественных величин: координаты центра одного основания, x1, y1, z1, координаты центра другого основания, x2, y2, z2, и радиус r.

Круговой конус ориентирован произвольно. Для его задания необходимо 7 вещественных величин: координаты центра основания, x_1, y_1, z_1 , координаты вершины, x_2, y_2, z_2 , и радиус основания, r .

Ниже перечислены команды, осуществляющие очистку некоторой области пространства от находящихся в ней атомов:

- `clearppd( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ )` – очистка области системы, имеющей форму параллелепипеда.
- `clearell( $x_0, y_0, z_0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3$ )` – очистка области системы, имеющей форму эллипсоида.
- `clearcil( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, r$ )` – очистка области системы, имеющей форму цилиндра.
- `clearcon( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, r$ )` – очистка области системы, имеющей форму конуса.
- `clearunppd( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ )` – очистка того, что находится вне заданной параллелепипедной области системы.
- `clearunell( $x_0, y_0, z_0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3$ )` – очистка того, что находится вне заданной эллипсоидальной области системы.
- `clearuncil( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, r$ )` – очистка того, что находится вне заданной цилиндрической области системы.
- `clearuncon( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, r$ )` – очистка того, что находится вне заданной конусообразной области системы.

Можно переместить либо скопировать атомы из выбранной области системы на определенный вектор. Координаты вектора вещественные: x_m, y_m, z_m . При перемещении, атомы в исходной области удаляются и появляются в другой области. При копировании, атомы в исходной области остаются на месте и еще дублируются в другой области.

- `moverppd( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_m, y_m, z_m$ )` – переместить атомы из параллелепипедной области системы.
- `moveell( $x_0, y_0, z_0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, x_m, y_m, z_m$ )` – переместить атомы из эллипсоидальной области системы.
- `movecil( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, r, x_m, y_m, z_m$ )` – переместить атомы из цилиндрической области системы.
- `movecon( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, r, x_m, y_m, z_m$ )` – переместить атомы из конусообразной области системы.
- `copyppd( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_m, y_m, z_m$ )` – копировать атомы из параллелепипедной области системы.

- `copyell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xm, ym, zm)` – копировать атомы из эллипсоидальной области системы.
- `copycil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xm, ym, zm)` – копировать атомы из цилиндрической области системы.
- `copycon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xm, ym, zm)` – копировать атомы из конусообразной области системы.

Можно транслировать атомы из выбранной области по одному вектору, сделав n трансляций. Если это число равно 1, команда ничего не меняет, а если 2, то команда эквивалентна копированию. В общем случае, число трансляций более 2.

- `trans1ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xm, ym, zm, n)` – транслировать атомы из параллелепипедной области системы по одному вектору.
- `trans1ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xm, ym, zm, n)` – транслировать атомы из эллипсоидальной области системы по одному вектору.
- `trans1cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xm, ym, zm, n)` – транслировать атомы из цилиндрической области системы по одному вектору.
- `trans1con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xm, ym, zm, n)` – транслировать атомы из конусообразной области системы по одному вектору.

Можно транслировать атомы по двум векторам: n_1 трансляций по вектору $\{x_{m1}, y_{m1}, z_{m1}\}$ и n_2 трансляций по вектору $\{x_{m2}, y_{m2}, z_{m2}\}$.

- `trans2ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, x_{m1}, y_{m1}, z_{m1}, n_1, x_{m2}, y_{m2}, z_{m2}, n_2)` – транслировать атомы из параллелепипедной области системы по двум векторам.
- `trans2ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, x_{m1}, y_{m1}, z_{m1}, n_1, x_{m2}, y_{m2}, z_{m2}, n_2)` – транслировать атомы из эллипсоидальной области системы по двум векторам.
- `trans2cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, x_{m1}, y_{m1}, z_{m1}, n_1, x_{m2}, y_{m2}, z_{m2}, n_2)` – транслировать атомы из цилиндрической области системы по двум векторам.
- `trans2con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, x_{m1}, y_{m1}, z_{m1}, n_1, x_{m2}, y_{m2}, z_{m2}, n_2)` – транслировать атомы из конусообразной области системы по двум векторам.

Можно транслировать атомы по трем векторам: n_1 трансляций по вектору $\{x_{m1}, y_{m1}, z_{m1}\}$, n_2 трансляций по вектору $\{x_{m2}, y_{m2}, z_{m2}\}$ и n_3 трансляций по вектору $\{x_{m3}, y_{m3}, z_{m3}\}$. Например, можно выбрать область так, чтобы в нее попадали атомы, принадлежащие одной элементарной ячейке, а вектора задать так, чтобы они совпадали с векторами трансляции решетки.

- `trans3ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xm1, ym1, zm1, n1, xm2, ym2, zm2, n2, xm3, ym3, zm3, n3)` – транслировать атомы из параллелепipedной области системы по трем векторам.
- `trans3ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xm1, ym1, zm1, n1, xm2, ym2, zm2, n2, xm3, ym3, zm3, n3)` – транслировать атомы из эллипсоидальной области системы по трем векторам.
- `trans3cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xm1, ym1, zm1, n1, xm2, ym2, zm2, n2, xm3, ym3, zm3, n3)` – транслировать атомы из цилиндрической области системы по трем векторам.
- `trans3con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xm1, ym1, zm1, n1, xm2, ym2, zm2, n2, xm3, ym3, zm3, n3)` – транслировать атомы из конусообразной области системы по трем векторам.

Часть системы можно растянуть или сжать (т.е., пропорционально изменить все проекции расстояний между атомами в выбранной области). Команда имеется только для параллелепipedной области.

- `explatom(x1, y1, z1, x2, y2, z2, ex, ey, ez)` – растянуть (сжать) параллелепipedную часть системы. `ex`, `ey`, `ez` – вещественные коэффициенты растяжения по осям x , y и z соответственно.

Выбранную область системы можно отразить либо копировать в центре симметрии. Координаты центра симметрии: x_c , y_c , z_c . Отразить – означает, что атомы из исходной области перемещаются в отраженную (приставка `move`). Копировать – означает, что атомы появляются в отраженной области, но не исчезают в исходной (приставка `copy`) (приставки `move` и `copy` для всех команд, где они имеются, имеют такой же смысл).

- `movecenterppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xc, yc, zc)` – отразить в центре симметрии атомы из параллелепipedной области системы.
- `movecenterell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xc, yc, zc)` – отразить в центре симметрии атомы из эллипсоидальной области системы.
- `movecentercil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xc, yc, zc)` – отразить в центре симметрии атомы из цилиндрической области системы.
- `movecentercon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xc, yc, zc)` – отразить в центре симметрии атомы из конусообразной области системы.
- `copycenterppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xc, yc, zc)` – копировать в центре симметрии атомы из параллелепipedной области системы.
- `copycenterell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xc, yc, zc)` – копировать в центре симметрии атомы из эллипсоидальной области системы.

- `copycentercil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xc, yc, zc)` – копировать в центре симметрии атомы из цилиндрической области системы.
- `copycentercon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xc, yc, zc)` – копировать в центре симметрии атомы из конусообразной области системы.

Атомы из выбранной области можно синхронно повернуть вокруг некоторой оси на некоторый угол. Ось задается координатами любых двух точек, через которые она проходит: `xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2`. Угол поворота `alpha` указывается в градусах и направлен против часовой стрелки, если наблюдатель находится в точке `xos1, yos1, zos1` и смотрит в сторону точки `xos2, yos2, zos2`. Поворот участка системы вокруг оси также может быть либо перемещением, либо копированием.

- `moveosppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – переместить атомы из параллелепипедной области системы вокруг оси.
- `moveosell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – переместить атомы из эллипсоидальной области системы вокруг оси.
- `moveoscil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – переместить атомы из цилиндрической области системы вокруг оси.
- `moveoscon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – переместить атомы из конусообразной области системы вокруг оси.
- `copyosppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – копировать атомы из параллелепипедной области системы вокруг оси.
- `copyosell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – копировать атомы из эллипсоидальной области системы вокруг оси.
- `copyoscil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – копировать атомы из цилиндрической области системы вокруг оси.
- `copyoscon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, alpha)` – копировать атомы из конусообразной области системы вокруг оси.

Можно симметризовать атомы из выбранной области вокруг оси симметрии n -го порядка. Например, если $n = 3$, это эквивалентно копированию области вокруг оси на 120 и 240 градусов.

- `simmosppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n)` – симметрирование атомов из параллелепипедной области системы вокруг оси.
- `simmosell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n)` – симметрирование атомов из эллипсоидальной области системы вокруг оси.

- `simmoscil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n)` – симметрирование атомов из цилиндрической области системы вокруг оси.
- `simmoscon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n)` – симметрирование атомов из конусообразной области системы вокруг оси.

Можно симметрировать атомы из выбранной области вокруг винтовой оси симметрии n -го порядка. Для этого нужно указать ещё шаг винта, `st`, и число витков, `nn`. Шаг винта имеет направление от точки `xos1, yos1, zos1` в сторону точки `xos2, yos2, zos2`.

- `simmvintosppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n, st, nn)` – симметрирование атомов из параллелепipedной области системы вокруг винтовой оси.
- `simmvintosell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n, st, nn)` – симметрирование атомов из эллипсоидальной области системы вокруг винтовой оси.
- `simmvintoscil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n, st, nn)` – симметрирование атомов из цилиндрической области системы вокруг винтовой оси.
- `simmvintoscon(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xos1, yos1, zos1, xos2, yos2, zos2, n, st, nn)` – симметрирование атомов из конусообразной области системы вокруг винтовой оси.

Можно отразить выбранную область атомов в плоскости симметрии. Плоскость можно задать либо задав коэффициенты уравнения, `aa, bb, cc, dd` (уравнение плоскости $aa * x + bb * y + cc * z + dd = 0$), либо указав координаты любых трех точек (только не на одной прямой), через которые проходит эта плоскость, `xr1, yr1, zr1, xr2, yr2, zr2, xr3, yr3, zr3`. Отражение в плоскости симметрии также может быть либо перемещением (обозначено просто как отражение), либо копированием.

- `moveplane1ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, aa, bb, cc, dd)` – отражение параллелепipedной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `moveplane2ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xr1, yr1, zr1, xr2, yr2, zr2, xr3, yr3, zr3)` – отражение параллелепipedной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `moveplane1ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, aa, bb, cc, dd)` – отражение эллипсоидальной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.

- `moveplane2ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – отражение эллипсоидальной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `moveplane1cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, aa, bb, cc, dd)` – отражение цилиндрической области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `moveplane2cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – отражение цилиндрической области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `moveplane1con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, aa, bb, cc, dd)` – отражение конусообразной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `moveplane2con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – отражение конусообразной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `copyplane1ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, aa, bb, cc, dd)` – копирование параллелепипедной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `copyplane2ppd(x1, y1, z1, x2, y2, z2, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – копирование параллелепипедной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `copyplane1ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, aa, bb, cc, dd)` – копирование эллипсоидальной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `copyplane2ell(x0, y0, z0, a, b, c, fi, psi, hi, os1, os2, os3, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – копирование эллипсоидальной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `copyplane1cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, aa, bb, cc, dd)` – копирование цилиндрической области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `copyplane2cil(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – копирование цилиндрической области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.
- `copyplane1con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, aa, bb, cc, dd)` – копирование конусообразной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана уравнением.
- `copyplane2con(x1, y1, z1, x2, y2, z2, r, xp1, yp1, zp1, xp2, yp2, zp2, xp3, yp3, zp3)` – копирование конусообразной области системы в плоскости симметрии, плоскость задана тремя точками.

2.2.3. Прочие возможности утилиты *conform.exe*

2.2.3.1. Расчет и визуализация функции распределения электронной плотности

Как известно, квантовая частица не имеет определенных координат в пространстве. С той или иной плотностью вероятности $p(\mathbf{r})$ она может находиться в любой точке пространства. Полная вероятность пребывания частицы вообще в какой-либо точке пространства равна 1:

$$\int p(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1 \quad (81)$$

В выражении (81) интегрирование осуществляется по всему пространству. Если же рассчитывать интеграл по некоторому участку пространства W , то мы получим вероятность пребывания частицы в этом участке:

$$P_W = \int_W p(\mathbf{r})d\mathbf{r} < 1 \quad (82)$$

Рассмотрим такую частицу как электрон. Его заряд равен $-e$, тогда плотность заряда в некоторой точке пространства, обусловленная данным электроном, равна $\rho_1(\mathbf{r}) = -ep(\mathbf{r})$ [53, с. 30]. Заряд электрона можно выразить, проинтегрировав плотность заряда по всему пространству:

$$\int \rho_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -e \int p(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -e \quad (83)$$

Если же интегрировать не по всему пространству, а по некоторому его участку W , получим заряд данного участка (обусловленный данным электроном):

$$q_{W,1} = \int_W \rho_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -e \int_W p(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (84)$$

Электронным облаком является минимальный по размеру участок пространства, содержащий 90% заряда электрона [55, с. 75]. Его форма может быть различной.

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_W \rho_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -0.9e \\ \int_W d\mathbf{r} \rightarrow \min \end{array} \right. \quad (85)$$

Молекула состоит из атомных ядер и электронов. Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, атомные ядра мы считаем точечными и имеющими фиксированные координаты. Электроны же с некоторой плотностью вероятности размыты по всему пространству; число электронов обозначим N . Пусть $\rho(\mathbf{r})$ - плотность заряда, обусловленная всеми электронами, тогда интегрирование $\rho(\mathbf{r})$ по всему пространству даст заряд всех электронов:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -Ne \quad (86)$$

Интегрирование же по некоторому участку пространства W даст заряд этого участка. При общем описании, проще говорить об общем молекулярном электронном облаке, чем об электронных облаках отдельных электронов. Им является минимальный по размеру участок пространства, содержащий 90% всего электронного заряда:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_W \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -0.9Ne \\ \int_W d\mathbf{r} \rightarrow \min \end{array} \right. \quad (87)$$

Один из выходных файлов ABINIT, имеющий название **_DEN* (см. раздел 2.1), содержит информацию о функции распределения электронной плотности, то есть, о функции $\rho(\mathbf{r})$. Входящая в пакет ABINIT утилита *cut3d.exe* позволяет представить эту информацию в удобном для обработки виде. Работа с *cut3d.exe* осуществляется в диалоговом режиме и может быть организована следующим образом:

- Запускаем *cut3d.exe*
- Вводим название **_DEN* файла.
- Выбираем пункт «Двоичный заголовок и трехмерные данные» (unformatted binary header + 3D data).
- Далее, выбираем пункт «Трехмерные форматированные данные» (3D formatted data (output the bare 3D data – one column)).
- Вводим название выходного файла, например **.den*.

Созданный файл **.den* состоит из набора строк, в каждой из которых содержится по одному числу. Это число – значение электронной плотности в той или иной точке модельного объема. Модельный объем разбивается на

участки с шагом в $1/3$ атомной единицы. Например, если изначально, при создании *.in файла, мы задали aсell 10 10 10, то модельный объем будет состоять из $30 \times 30 \times 30 = 27000$ точек; столько строк будет в *.den файле. При этом, нумерация точек в модельном объеме имеет свои особенности. Пусть геометрический центр модельного объема находится в некоторой точке пространства с координатами $\{x_c, y_c, z_c\}$. Если пройтись по всем строкам *.den файла при помощи тройного цикла, где во внешнем цикле величина z' меняется от 1 до $3l$, во втором цикле величина y' меняется от 1 до $3l$, а в самом внутреннем цикле величина x' меняется от 1 до $3l$, где l - размер модельного объема в атомных единицах, то координаты точек (в атомных единицах) можно найти следующим образом:

$$\mu = \begin{cases} \mu_c + (\mu' - 0.5) & \text{если } \mu' < 3l/2 \\ \mu_c - (3l - \mu' + 0.5) & \text{если } \mu' > 3l/2 \end{cases} \quad \text{где } \mu = x, y, z \quad (88)$$

То есть, модельный объем получается как бы «сдвинут» на половину пространственной диагонали.

Как уже говорилось, ABINIT использует метод псевдопотенциалов и рассматривает электронную плотность, обусловленную только валентными электронами. Электронная плотность измеряется, в данном файле, в единицах заряда электрона на единицу объема, а единицей объема является кубическая атомная единица. Таким образом, если просуммировать все значения электронной плотности из *.den файла и разделить на 27 (потому что $(1/3) \times (1/3) \times (1/3) = 1/27$ кубической атомной единицы – объем одного участка), то получим число валентных электронов в рассматриваемой системе.

Или, с другой стороны, мы умножаем значение валентной электронной плотности на данном участке на объем участка (получаем валентный заряд этого участка), суммируем по всем участкам и получаем валентный заряд системы, а так как он здесь измеряется в единицах заряда электрона, то это будет число валентных электронов данной системы.

Утилита *conform.exe* дает возможность визуализировать полученную функцию распределения электронной плотности. Правда, отображаться будет не тот объем, в который попадает 90% электронного заряда, а тот объем, валентная электронная плотность в котором выше некоторого заданного значения (выше – по абсолютной величине; если учитывать знак заряда – то ниже). Это значение может быть либо средним значением валентной электронной плотности по всему модельному объему, либо задано как некоторый процент от максимального значения валентной электронной плотности в модельном объеме.

Сама визуализация функции распределения электронной плотности может быть осуществлена двумя способами. Первый способ подразумевает использование дополнительной программы *3ds.exe*, основное назначение которой – визуализация атомно-молекулярных комплексов [85] (то есть, *3ds.exe* используется не совсем по назначению). При работе с *3ds.exe* обычно считается, что каждая точка на визуализации представляет собой тот или иной атом; атомно-молекулярный комплекс визуализируется как набор таких точек. Сорта атомов задаются цветом точек. В случае же визуализации функции распределения электронной плотности (для чего *3ds.exe* не была предусмотрена), точки просто выставляются в тех местах, где плотность валентного электронного заряда выше некоторого заданного значения. А цвет точек в данном случае определяет величину валентной электронной плотности (электронная плотность градуируется от заданного значения, т.е. от минимального отображаемого, до максимального в данном модельном объеме). Число градаций обычно не более 10.

На рис. 22 приведена визуализация функции распределения валентной электронной плотности N-оксида 4-нитрохинолина. Отображен тот объем, где значение электронной плотности выше 15% от максимального. Значения отображаемой электронной плотности равномерно проградуированы на 5 градаций.

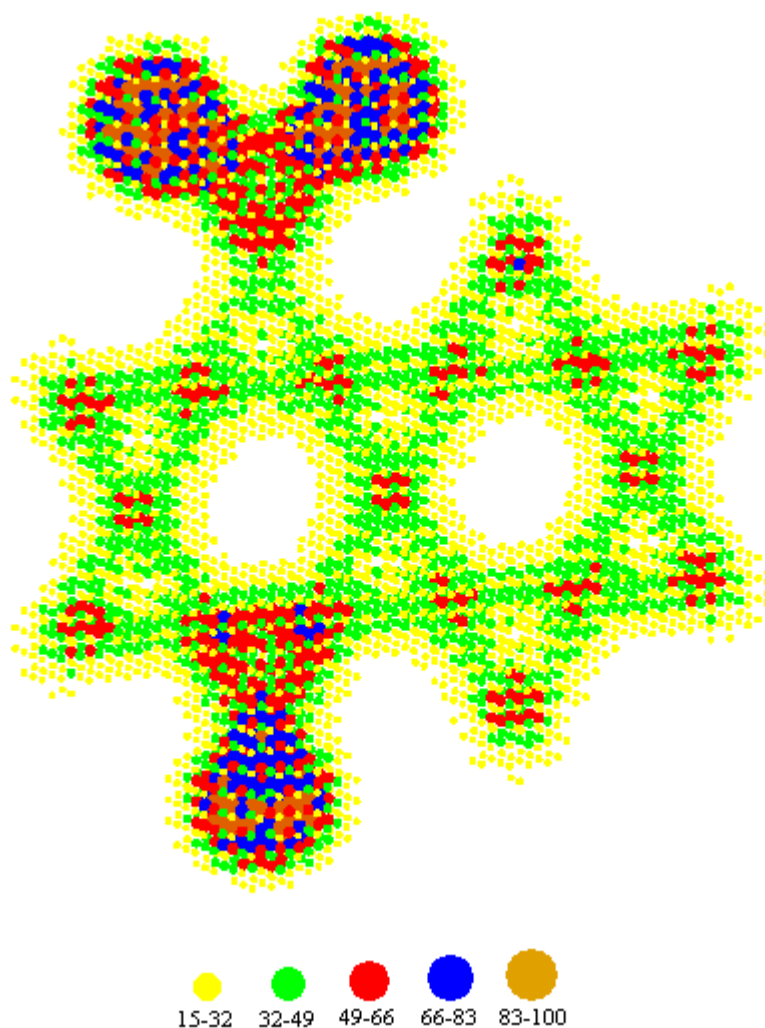


Рис. 22. Визуализация функции распределения валентной электронной плотности N-оксида 4-нитрохинолина (с использованием программы 3ds.exe)

Во втором способе происходит визуализация двумерного среза электронной плотности. Срез делается перпендикулярно одной из координатных осей. Отображаются те участки среза, где значение электронной плотности выше некоторого заданного значения, например, некоторого процента от максимального значения электронной плотности на данном срезе. Число градаций значений электронной плотности в этом случае равно 256. Утилита позволяет сохранить визуализацию в *.bmp файл. Возможно варьирование цветов.

На рис. 23 приведена визуализация функции распределения электронной плотности N-оксида 4-нитрохинолина на срезе, сделанном вдоль плоскости молекулы.



Рис. 23. Двумерная визуализация функции распределения валентной электронной плотности N-оксида 4-нитрохинолина

Кроме того, утилита *conform.exe* дает возможность рассчитать значение валентного электронного заряда, заключенного в заданный участок модельного объема. Этот участок может быть задан в виде прямоугольного параллелепипеда, в виде эллипсоида (в частном случае – в виде шара), в виде цилиндра, либо в виде конуса.

2.2.3.2. Конвертирование файлов

Утилита *conform.exe* позволяет выполнить конвертирование файла, содержащего описание атомной системы, в формат, предназначенный для ABINIT (т.е. в *.in) из какого-либо другого формата (например, из *.dxr, предназначенного для 3ds.exe, из *.hin, предназначенного для HyperChem [86], из *.mol, предназначенного для chemsk12 [87]). Кроме того, возможны и другие направления конвертирования. Все возможные пути конвертирования перечислены ниже.

- **.dxr* → **.in*; **.hin* → **.in*; **.mol* → **.in*. Координаты переводятся из ангстрем в атомные единицы. Предлагается перенесение геометрического центра системы в начало координат. Размер модельного объема задается таким, чтобы самый удаленный от центра атом был не ближе 5 атомных единиц к границе объема. Дополнительные параметры – точность расчета энергии и число циклов самосогласования – вводятся пользователем.

Кроме того, вместе с **.in*, утилита предлагает сразу создать файл **.fls* и файл с командной строкой **.bat* для ABINIT, запрашивая при этом вид псевдопотенциалов, которые будут использоваться.

- **.hin* → **.dxr*; **.mol* → **.dxr*; **.in* → **.dxr*. Файл **.dxr* содержит информацию о координатах атомов в системе и их типах. Эта же информация имеется в **.hin*, **.mol* и **.in*, так что возможно конвертирование. Предполагается, что в **.in* координаты заданы в атомных единицах, так что происходит перевод координат из атомных единиц в ангстремы. Предлагается перенесение геометрического центра системы в начало координат. Дополнительная информация (содержащаяся в заголовке файла **.dxr*) вводится пользователем (это информация о возможном рентгеноструктурном эксперименте, который может быть осуществлен по отношению к данной системе: тип анодного излучения, начальное и конечное значения угла 2θ , шаг по углу 2θ). Информацию о коэффициентах Кромера-Манна, по которым рассчитываются функции атомного рассеяния для атомов рассматриваемой системы, вводить не нужно – она уже заложена в утилиту, для каждого атома [88]. То же касается и дисперсных поправок (для каждого атома и 10 различных типов излучения) [89, с. 255-257].
- **.dxr* → **.hin*. Файл **.hin* содержит больше информации, чем **.dxr*, а именно: информацию о связях между атомами и типах этих связей (одинарная, полуторная, двойная, тройная), поэтому для

конвертирования *.dxr в *.hin нужны дополнительные данные. Используется дополнительный управляющий файл, в котором указываются интервалы расстояний, в которых ищутся связи между атомами, указываются валентности атомов и альтернативные валентности (если атом имеет валентность, отличную от валентности других атомов этого же типа). По валентностям рассчитываются кратности связей (сумма кратностей всех связей, подходящих к данному атому, должна быть равна валентности).

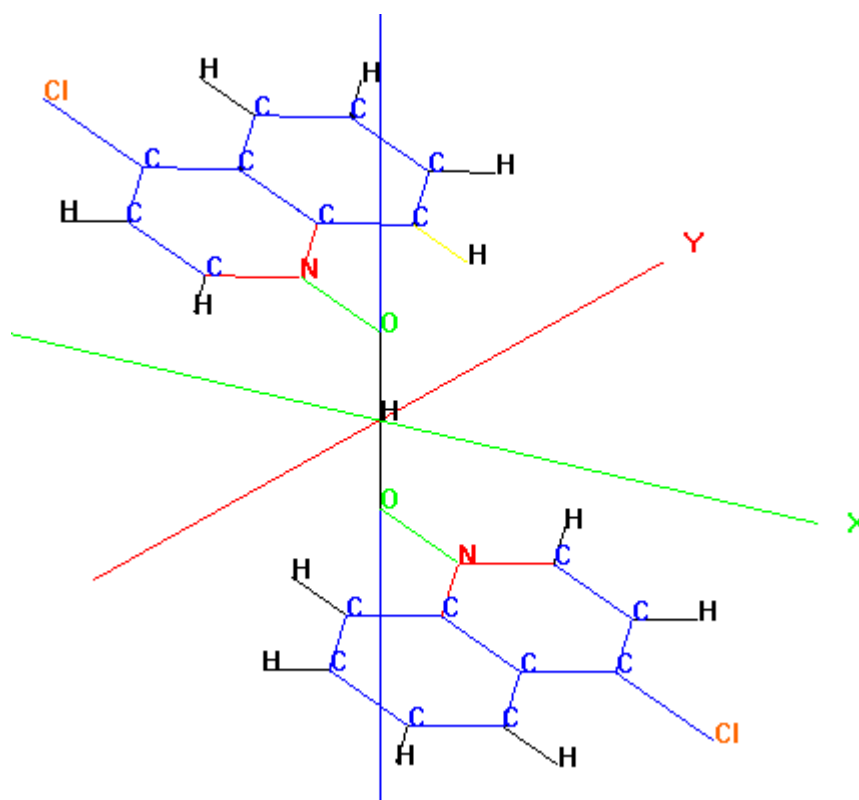


Рис. 24. Катион бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, программа 3ds.exe

На рис. 24 представлена катион бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, визуализированная в программе 3ds.exe (формат *.dxr), а на рис. 25 – эта же молекула, визуализированная в программе HyperChem (формат *.hin).

Текст управляющего файла следующий:

```
6 lengths
O H 1.20 1.24
O N 1.34 1.38
C N 1.34 1.38
C C 1.34 1.38
```

C H 0.93 0.97
 C Cl 1.70 1.74
 5 valences
 H 1
 O 2
 N 4
 C 4
 Cl 1
 1 alternative valences
 1 2

Здесь для центрального атома водорода (в исходном *.dxr он идет первым) указана валентность 2 (альтернативная), тогда как остальные атомы этого типа имеют валентность 1.

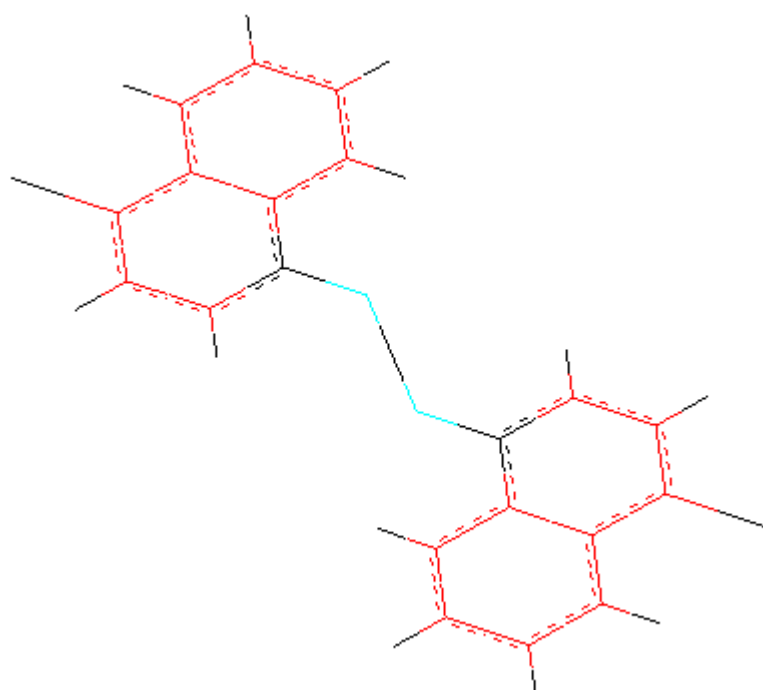


Рис. 25. бис(4-орхинолин-N-оксид)водорода, программа HyperChem

- *.dxr → *.cif; *.cif → *.dxr. Если файлы формата *.dxr предназначены для хранения данных об атомной системе и содержат типы и координаты атомов, то файлы формата *.cif предназначены для хранения данных о структуре кристалла, содержат координаты базисных атомов и правила размножения. Предполагается, что формат *.cif построен так, каким он может быть, например, при сохранении первой версией программы Mercury [90].

При конвертировании из *.dhr в *.cif считается, что в файле *.dhr содержатся координаты базисных атомов. Они переводятся из декартовых в кристаллографические и записываются в *.cif вместе с правилами размножения для указанной пользователем пространственной группы. Также пользователь должен указать параметры элементарной ячейки.

При конвертировании из *.cif в *.dhr возможно построить либо только базис, либо одну элементарную ячейку, либо построить решетку. Координаты базисных атомов размножаются согласно правилам размножения, переводятся из кристаллографических в декартовы, затем транслируются (строится решетка) согласно введенным пользователем параметрам ячейки.

Правила размножения для всех 230 пространственных групп вшиты в утилиту [91] [92].

- *.xu → *.bmp. Файл *.xu - это файл, хранящий некую графическую зависимость в текстовом виде (предназначен для просмотра программой wxu.exe), а *.bmp – общеизвестный графический формат [93]. Конвертирование может быть осуществлено двумя способами, в первом создаются полноцветные графические файлы, а во втором 16-цветные. Отличаются они и структурой управляющего файла – в первом случае нужно для каждого цвета задавать три значения, во втором – одно.

Структура управляющего файла в первом и во втором случаях:

- | | |
|---|---|
| - Высота изображения | - Высота изображения |
| - Ширина изображения | - Ширина изображения |
| - Если нет звёздочки – через сколько чисел делать разлиновку по оси абсцисс; если есть звёздочка – через сколько пикселей делать разлиновку по оси абсцисс. | - Если нет звёздочки – через сколько чисел делать разлиновку по оси абсцисс; если есть звёздочка – через сколько пикселей делать разлиновку по оси абсцисс. |
| - То же, относительно оси ординат. | - То же, относительно оси ординат. |
| - Абсцисса (числовая) центра графика. | - Абсцисса (числовая) центра графика. |
| - Ордината (числовая) центра графика. | - Ордината (числовая) центра графика. |

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Цвета графика, Red, Green, Blue. Градации от -128 до 127. - Цвета линий разлиновки. - Цвета координатных осей. - Цвета фона. - Цвета текста. - Размер текста. - Число знаков после запятой при выводе чисел. - Начиная от какой точки строить график и по какую; если указано -1, то до конца. | <ul style="list-style-type: none"> - Цвет графика. Варианты от 0 до 15. - Цвет линий разлиновки. - Цвет координатных осей. - Цвет фона. - Цвет текста. - Размер текста. - Число знаков после запятой при выводе чисел. - Начиная от какой точки строить график и по какую; если указано -1, то до конца. |
|--|--|

2.2.3.3. Расчет функции атомного рассеяния

На официальном сайте ABINIT можно скачать информацию о распределении электронной плотности для большинства атомов, находящихся в свободном состоянии, усредненную по всем направлениям (т.е. функция распределения радиально симметрична) [94]. Причем, здесь речь идет уже не о валентной электронной плотности, а об общей (включая электроны внутренних оболочек). На основании этой информации, утилита *conform.exe* может построить функцию атомного рассеяния и сохранить построенную зависимость в файл *.ху.

Утилита строит функцию атомного рассеяния по следующей формуле [95]:

$$f(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} \rho(r) r \sin(kr) dr \quad (89)$$

Здесь r - расстояние до ядра, $\rho(r)$ - усредненная по углам электронная плотность (её можно получить с официального сайта ABINIT), k - модуль дифракционного вектора. Модуль дифракционного вектора изменяется от 0.1 до 10 обратных ангстрем, с шагом 0.1 Å⁻¹. Вывод формулы (89) приведен в приложении 7.

Поскольку в утилиту вшиты данные о коэффициентах Кромера-Манна для функции атомного рассеяния [88], утилита может рассчитывать функцию атомного рассеяния также и с их помощью, по формуле

$$f(k) = c + \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{k}{4\pi}\right)^2\right) \quad (90)$$

Коэффициенты Кромера-Манна обозначены a_i , b_i и c , где i изменяется от 1 до 4.

2.3. Тестирование методики на модельных системах

2.3.1. Молекула этана

Методика, описанная в подразделе 2.2.1, была опробована на известных системах, таких как молекула этана и молекула бутана. Как уже было сказано в подразделе 1.3.3, в молекулах алканов атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии, следовательно, каждый из углов HCH , HCC и CCC равен по 109.47 градуса. Такие конформационные параметры, как валентные углы и длины связей (CC , CH) имеют достаточно жестко заданные значения, тогда как вращение вокруг связи CC осуществляется достаточно свободно. Например, в молекуле этана, для изменения торсионного угла на 10 градусов нужно затратить такую же энергию, как для изменения длины связи CC на 0.05 Å [22, с. 207].

В молекуле этана, H_3C-CH_3 , осуществлялся поворот трех атомов водорода, принадлежащих одному атому углерода, вокруг связи CC , при неизменном расположении этих трех атомов относительно друг друга. При этом конформация изменяется от заслоненной до заторможенной, рис. 26 [20, рис. 1.6, 1.8] [23, с. 55] [62, с. 130] [96].

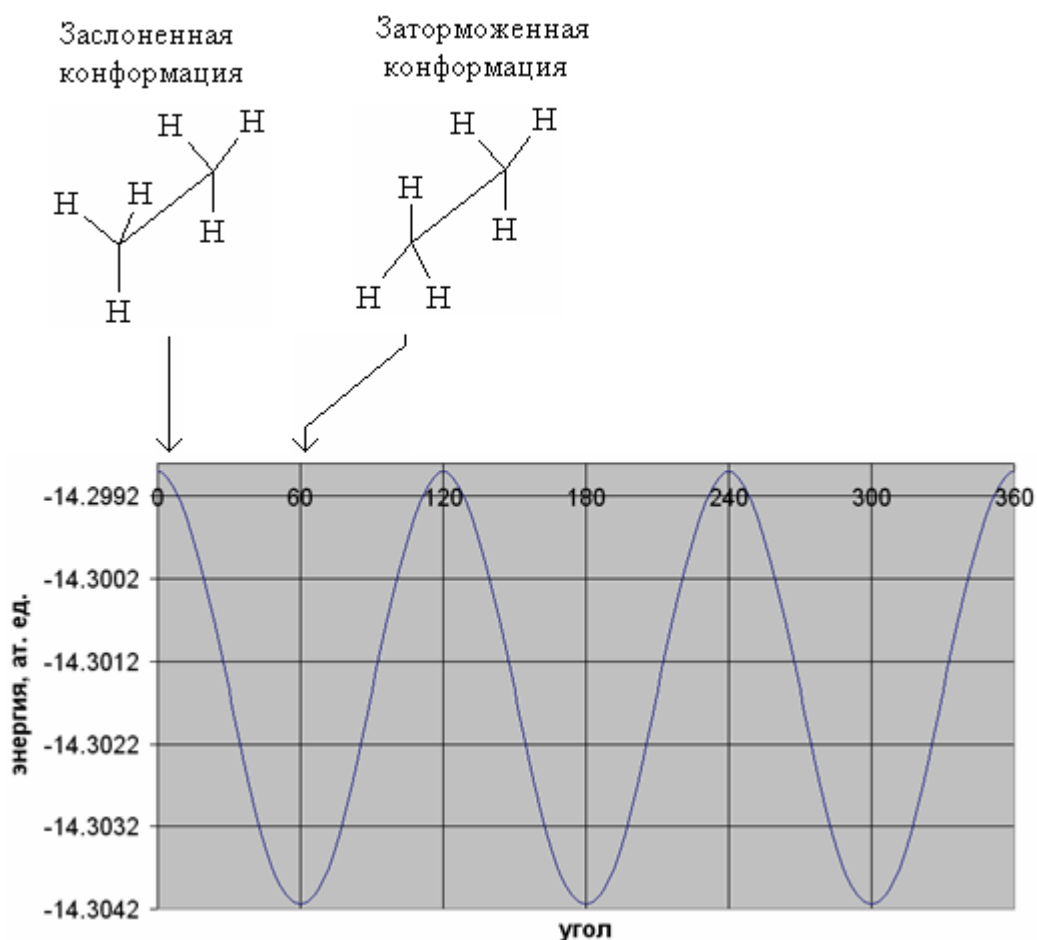


Рис. 26. Энергетические барьеры вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ в молекуле этана

В заслоненной конформации атомы водорода, принадлежащие различным атомам углерода, находятся друг напротив друга, и энергия максимальна (такое расположение энергетически невыгодно). В заторможенной конформации атомы водорода, принадлежащие одному атому углерода, сдвинуты на 60 градусов относительно своих положений в заслоненной конформации, энергия минимальна, положение является энергетически выгодным. Разность энергий (барьер вращения) составляет примерно 12 кДж / моль, что сходится с расчетами [20, с. 155] [23, fig. 3.1] [62, рис. 3.3].

Файл **.cnf* для осуществления данного эксперимента выглядит следующим образом:

```
1 C
2 C a 1
3 H b 1 109.47 2
4 H b 1 109.47 2 120 3
5 H b 1 109.47 2 240 3
```

```

6 H b 2 109.47 1 c 3
7 H b 2 109.47 1 c 4
8 H b 2 109.47 1 c 5
Let a = 1.54
Let b = 1.11
For c = 0 to 360 step 1
Molecule
End

```

Предполагается, что длина связи CC составляет $1.54 \text{ \AA}$, а длины связей CH по $1.11 \text{ \AA}$.

2.3.2. Молекула бутана

Для молекулы бутана, $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$, был получен набор зависимостей энергии от угла поворота крайних метильных радикалов вокруг центральной связи CC . Зависимости качественно совпадают с экспериментальной, рис. 27. Друг от друга эти зависимости отличаются углами поворота самих крайних метильных групп вокруг соответствующих крайних связей CC . Таким образом, построен не один, а много графиков, каждый из которых соответствует определенным углам поворота крайних радикалов. Написана небольшая программа *butane.exe* для удобного переключения между этими графиками (часть интерфейса представлена на рис. 27).

На рис. 28 показаны углы вращения в молекуле бутана. Угол α (на рис. 27 он меняется вдоль оси абсцисс) – это угол поворота атома $C4$ вокруг оси $C2-C3$ (против часовой стрелки, если смотреть от атома $C2$ в сторону атома $C3$). При $\alpha=0$, все атомы углерода находятся в одной плоскости, а расстояние между $C1$ и $C4$ минимально. При $\alpha=180$ (то же самое: $\alpha=-180$) все атомы углерода вновь находятся в одной плоскости, но расстояние между $C1$ и $C4$ максимально. Угол α меняется от -180 до 180 градусов.

Угол α_1 – это угол поворота атома $H8$ (а вместе с ним поворачиваются $H9$ и $H10$) вокруг оси $C3-C4$ (против часовой стрелки, если смотреть от атома $C3$ в сторону атома $C4$). При $\alpha_1=0$, атом $H8$ находится в одной плоскости с атомами $C4$, $C3$ и $C2$. Угол α_1 меняется от -60 до 60 градусов.

Угол α_2 - это угол поворота атома $H1$ (а вместе с ним поворачиваются $H2$ и $H3$) вокруг оси $C2-C1$ (против часовой стрелки, если смотреть от атома $C2$ в сторону атома $C1$). При $\alpha_2 = 0$, атом $H1$ находится в одной плоскости с атомами $C1$, $C2$ и $C3$. Угол α_2 меняется от -60 до 60 градусов.

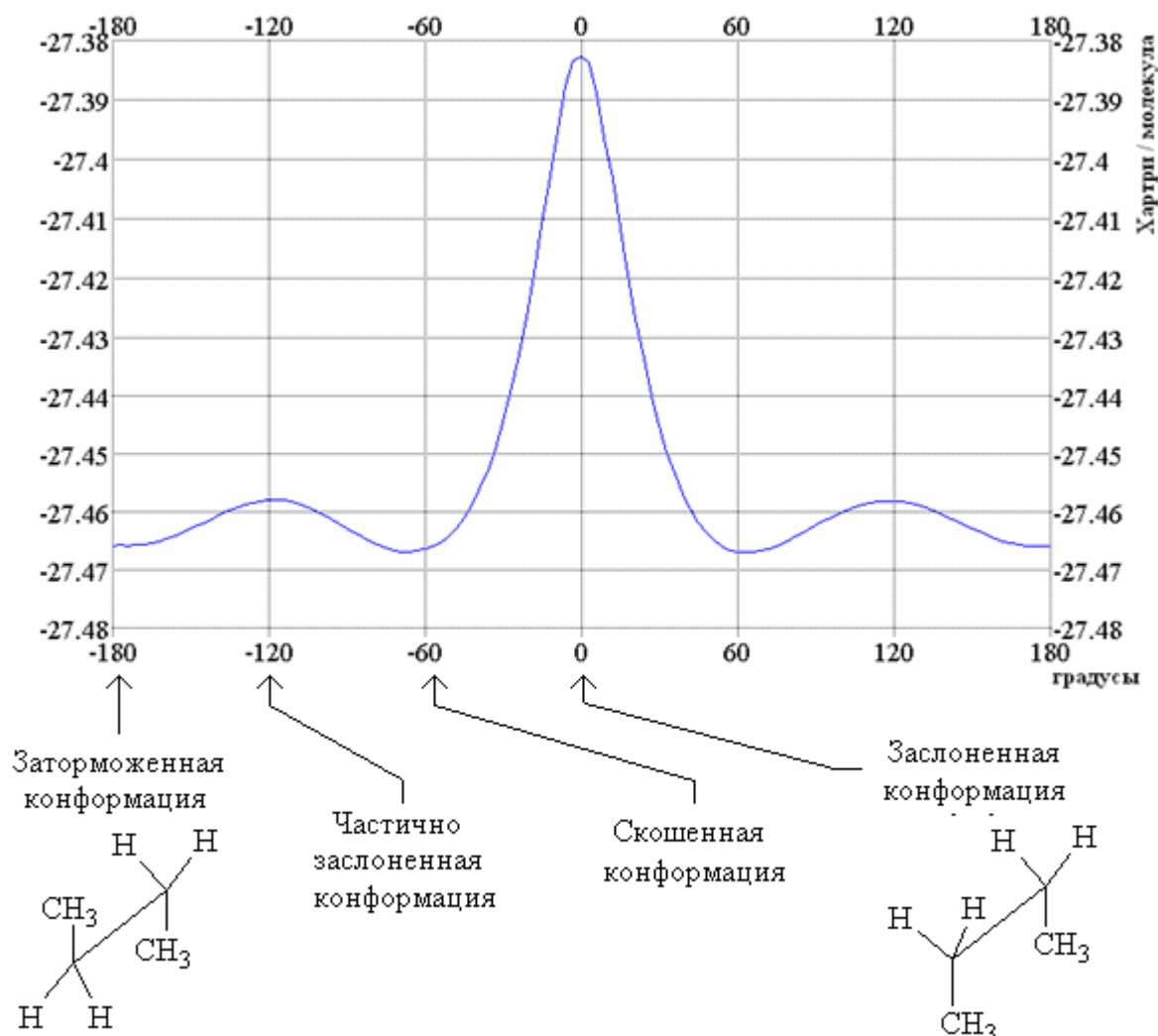


Рис. 27. Энергетические барьеры вращения крайних метильных радикалов вокруг центральной связи CC в молекуле бутана

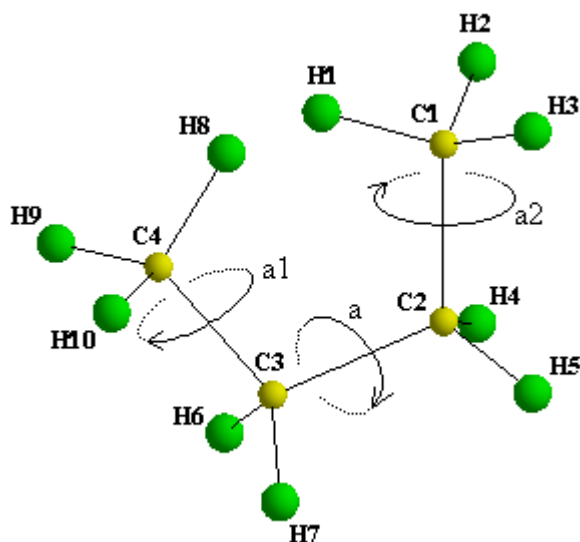


Рис. 28. Углы вращения в молекуле бутана

Файл *.cnf для осуществления данного эксперимента выглядит следующим образом:

```

1 C
2 C 1.54 1
3 C 1.54 2 109.47 1
4 C 1.54 3 109.47 2 a 1
5 H 1.1 1 109.47 2 b 3
6 H 1.1 1 109.47 2 c 3
7 H 1.1 1 109.47 2 d 3
8 H 1.1 2 109.47 1 120 3
9 H 1.1 2 109.47 1 240 3
10 H 1.1 3 109.47 2 120 4
11 H 1.1 3 109.47 2 240 4
12 H 1.1 4 109.47 3 e 2
13 H 1.1 4 109.47 3 f 2
14 H 1.1 4 109.47 3 g 2
For b = -60 to 60 step 5
  Let c = b+120
  Let d = b+240
  For e = -60 to 60 step 5
    Let f = e+120
    Let g = e+240
    For a = -180 to 180 step 1
      Molecule
    End
  End
End

```

Предполагается, что длины связей CC составляют по $1.54 \text{ \AA}$, а длина связей CH по $1.11 \text{ \AA}$.

Реальная энергетическая кривая, описывающая барьеры вращения крайних метильных радикалов вокруг центральной связи CC в молекуле бутана (приведенная, например, в [20, рис. 4.1] [23, fig. 3.3] [24, рис. 1.1]), получается, если крайние метильные радикалы вращаются нежестко (в отличие от эксперимента, описанного здесь, где вращение происходит жестко, изменяется только одна торсионная координата). При нежестком вращении, при каждом конкретном значении угла поворота вокруг центральной связи CC происходит оптимизация структуры молекулы. То есть, все прочие конформационные параметры (например, углы поворота самих крайних метильных групп вокруг соответствующих крайних связей CC), подбираются такими, чтобы энергия молекулы была минимальной (при данном конкретном значении варьируемого конформационного параметра, т.е. угла поворота вокруг центральной связи CC).

Глава 3. Реализация вычислительных экспериментов по конформационному анализу на основе разработанной методики

3.1. Конформационный анализ N-оксидов

3.1.1. Расчеты, не связанные с варьированием длины связи в N-оксидной группе или с варьированием угла поворота вокруг неё: 4-Нитрохинолин-N-оксид

4-Нитрохинолин-N-оксид (или N-оксид 4-нитрохинолина, аббревиатура *NQO*) – ингибитор клеточных делений с высоким уровнем мутагенной, канцерогенной и кластогенной активности, широко использующийся в различных молекулярно-биологических исследованиях [97]. Структурная формула *NQO* показана на рис. 29; на рис. 22 и 23 показаны визуализации функции распределения электронной плотности данного соединения¹¹.

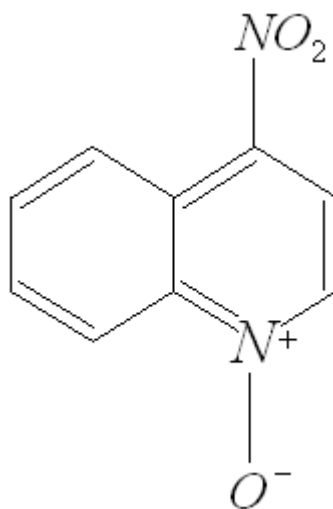


Рис. 29. Структура N-оксида 4-нитрохинолина

NQO образует три различных кристаллических фазы (формы I, II и III) [99]. Конформации молекулы *NQO* в каждой из этих фаз отличаются только торсионным углом вращения группы NO_2 вокруг соответствующей связи NC . Для формы I, угол между плоскостью ONO и хинолиновой плоскостью

¹¹ В [98, fig. S8] показаны мезомерные структуры, характеризующие способность N-оксидной группы проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства. Правда, приведен пример не для N-оксида 4-нитрохинолина, а для N-оксида 4-нитропиридина.

составляет 18.3 градуса, для формы II он составляет 16.7 градуса, а для формы III составляет 62.7 градуса.

Расчет зависимости энергии свободной молекулы от угла между указанными плоскостями позволяет определить энергетически выгодные конформации для газовой фазы. Молекула имеет только одну торсионную координату (т.е., только угол между указанными плоскостями меняет свое значение относительно свободно; остальные конформационные параметры имеют относительно жестко заданные значения).

Файл *.cnf для осуществления эксперимента выглядит следующим образом:

```

1 N
2 O a 1
3 C b 1 120 2
4 C b 3 120 1 180 2
5 C b 4 120 3 0 1
6 N c 5 120 4 180 3
7 C b 5 120 4 0 3
8 H d 7 120 5 0 6
9 C b 7 120 5 180 6
10 H d 9 120 7 180 5
11 C b 3 120 1 0 2
12 H d 11 120 3 0 1
13 C b 11 120 3 180 1
14 H d 13 120 11 180 3
15 C b 13 120 11 0 3
16 H d 15 120 13 180 11
17 C b 15 120 13 0 11
18 H d 17 120 15 180 13
19 O e 6 120 5 f 4
20 O e 6 120 5 180 19
Let a = 1.29
Let b = 1.38
Let c = 1.46
Let d = 0.95
Let e = 1.23
For f = 0 to 90 step 0.5
Molecule
End

```

Расчет выполнен с использованием ТМ-псевдопотенциалов (Troullier-Martins) и приближения локальной плотности. На рис. 30 показана полученная энергетическая зависимость. Энергия переведена в кДж / моль; за

нулевой уровень выбрана энергия предположительно наиболее устойчивой конформации в свободном состоянии. Расчет показал, что устойчивые конформации молекулы в свободном состоянии отличаются от устойчивых конформаций в кристалле (что объясняется влиянием окружающих молекул в кристалле). Минимумы на энергетической зависимости наблюдаются при значениях торсионного угла в 45 и в 90 градусов.

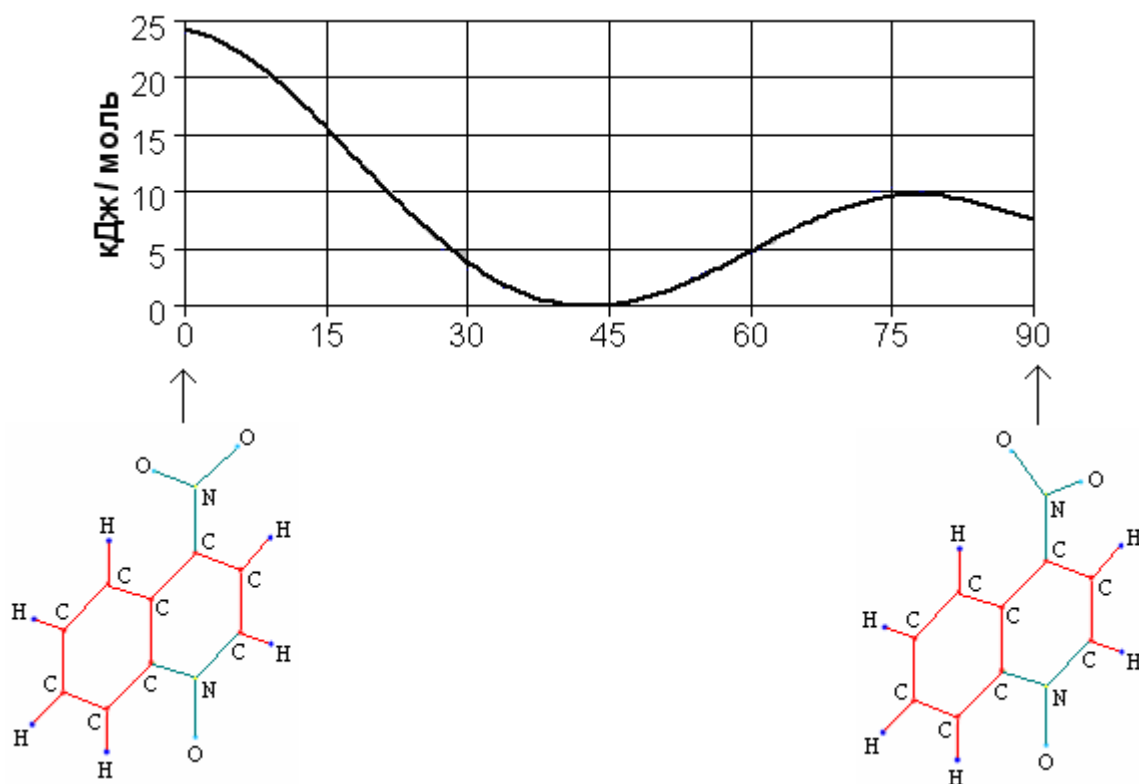


Рис. 30. Энергетические барьеры вращения группы NO_2 вокруг соответствующей связи NC в свободной молекуле N-оксида 4-нитрохинолина.

3.1.2. Расчеты, связанные с варьированием длины связи в N-оксидной группе или с варьированием угла поворота вокруг неё

3.1.2.1. Производные пиридина

Как уже было сказано, N-оксидная группа может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства. Существует гипотеза, что атом кислорода N-оксидной группы, при образовании комплекса (когда молекула N-оксида присоединяется к общей молекуле через N-оксидную группу, см. рис. 32, 34, 36, 38) может находиться либо в состоянии sp^3 -гибридизации, либо в состоянии sp^2 -гибридизации [74] [100] [101] [102], рис. 31.

Перед тем как обосновать эту гипотезу, рассмотрим структуру данных комплексов, когда атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Само по себе, существование этих комплексов с sp^3 -гибридизованным атомом кислорода объясняется легко: как показано в подразделе 1.3.3 (см. рис. 16, 17), на атом кислорода в этом случае приходится отрицательный заряд, следовательно, ион H^+ в комплексе должен выступать кулоновским связующим звеном. Что касается структуры с sp^2 -гибридизацией атома кислорода, возможность её существования просто примем пока как факт. Если такая структура имеет место быть, рисунок 18 объясняет, почему при повороте одного из лигандов вокруг связи NO на 90 градусов, структура с sp^2 -гибридизацией атома кислорода не сможет существовать [100, fig. 1]. Она не сможет существовать, потому что p орбиталь атома азота и p орбиталь атома кислорода окажутся в перпендикулярных плоскостях, и π -связь не сможет образоваться.

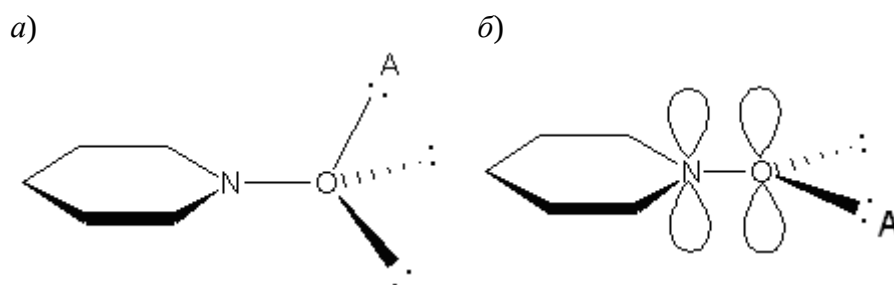


Рис. 31. Структура аддуктов N-оксида пиридина с атомом кислорода в состоянии sp^3 -гибридизации (а) и sp^2 -гибридизации (б) [74, scheme 2] [75, рис. 2] [76, рис. 2] [98, fig. S7] [103, рис. 1] [104, fig. 3]

Для проверки рассматриваемой гипотезы был проведен конформационный анализ катионов четырех семисолей (основных солей) гетероароматических N-оксидов: бис(пиридин-N-оксид)водорода, $(PyNO)_2H$ (Py — пиридин), бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода, $(2-MePyNO)_2H$ ($2-MePy$ — 2-метилпиридин), бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода, $(2,6-Me_2PyNO)_2H$ ($2,6-Me_2Py$ — 2,6-диметилпиридин), и бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода (последнее соединение описывается в подпункте 3.1.2.2.1).

Для эксперимента были выбраны катионы семисолей нескольких N-оксидов, так как слабое взаимодействие между атомом кислорода N-оксидной группы и кислотным центром (в данном случае атомом водорода) должно благоприятствовать sp^2 -гибридизованному состоянию атома кислорода. Кроме того, симметричная структура (лиганд) $\cdots H^+ \cdots$ (лиганд) значительно облегчает расчет энергетической зависимости: нам достаточно рассмотреть вращение только одного из лигандов.

Структурные данные для тетрахлораурата бис(пиридин-N-оксид)водорода, $(PyNO)_2 H^+ \cdots AuCl_4^-$, хлорида бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода, $(2-MePyNO)_2 H^+ \cdots Cl^-$ и тетрахлораурата бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода, $(2,6-Me_2PyNO)_2 H^+ \cdots AuCl_4^-$, были взяты из Кембриджской структурной базы данных (КСБД) (коды BALGUQ10 [105], BOJBUX [106] и ZUBDEF [107] соответственно). В этих структурах, атом кислорода в N-оксидной группе находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В эксперименте осуществлялся поворот одного из лигандов ($PyNO$, $2-MePyNO$ или $2,6-Me_2PyNO$ соответственно) вокруг соответствующей связи NO . При определенном угле поворота (нулевой угол соответствует структуре, взятой из КСБД) атом кислорода N-оксидной группы должен иметь sp^2 -гибридизацию. Если энергия при этом оказывается в максимуме, то существование конформации с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода можно поставить под сомнение.

Поворот лиганда осуществлялся с шагом в 1 градус, против часовой стрелки, если смотреть от атома O в сторону атома N. Создание входных файлов для ABINIT осуществлялось по методу, описанному в подразделе 2.2.2. Управляющий файл выглядит следующим образом (справа приведены комментарии):

```
clearsystem()
setvirt(BALGUQ10.dxr, 1)
centersystem()
rot(16;17;18;19;20;21;22;23;24;25, 14, 15, 0)
savevirt(1, BALGUQ10_000.dxr, 0, 0)
```

Помещаем молекулу бис(пиридин-N-оксид)водорода в виртуальную систему, поворачиваем один из лигандов (N-оксид пиридина) на «ноль»

Сохраняем молекулу в файл *.in с параллельным созданием *.fls, где подразумевается использование GTN псевдопотенциалов (Goedecker-Teter-Hutter) [83] и приближения локальной плотности.

То же самое для HGH
псевдопотенциалов
(Hartwigsen-Goedecker- Hutter)
[84]

То же самое для FHI псевдопотенциалов и приближения локальной плотности [108].

То же самое для FNI
псевдопотенциалов и
обобщенно-градиентного
приближения [109].

Делаем все то же самое, но
здесь осуществляем поворот на
1 градус

Здесь осуществляем поворот на 2 градуса


```

savevirt(7, BALGUQ10_002_ggafhi.in, 30, 100)
.....
clearsystem()
setvirt(BALGUQ10.dxr, 1)
centersystem()
rot(16;17;18;19;20;21;22;23;24;25, 14, 15, 360)
savevirt(1, BALGUQ10_360.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, BALGUQ10_360_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, BALGUQ10_360_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, BALGUQ10_360_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, BALGUQ10_360_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, BALGUQ10_360_ggafhi.in, 30, 100)
clearsystem()
setvirt(BOJBUX.dxr, 1)
centersystem()
rot(19;20;21;22;23;24;25;26;27;28;29;30;31, 17, 18, 0)
savevirt(1, BOJBUX_000.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, BOJBUX_000_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, BOJBUX_000_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, BOJBUX_000_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, BOJBUX_000_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, BOJBUX_000_ggafhi.in, 30, 100)
.....
clearsystem()
setvirt(BOJBUX.dxr, 1)
centersystem()
rot(19;20;21;22;23;24;25;26;27;28;29;30;31, 17, 18, 360)
savevirt(1, BOJBUX_360.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, BOJBUX_360_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, BOJBUX_360_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, BOJBUX_360_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, BOJBUX_360_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, BOJBUX_360_ggafhi.in, 30, 100)
clearsystem()
setvirt(ZUBDEF.dxr, 1)
centersystem()
rot(3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;16;17;18;19, 1, 2, 0)
savevirt(1, ZUBDEF_000.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, ZUBDEF_000_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, ZUBDEF_000_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, ZUBDEF_000_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, ZUBDEF_000_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, ZUBDEF_000_ggafhi.in, 30, 100)
.....

```

И так далее, доходим до угла в 360 градусов (лиганд разворачивается на полный оборот; это эквивалентно «нулю» градусов).

Все то же самое для бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода.

Все то же самое для бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода.

```

.....
clearsystem()
setvirt(ZUBDEF.dxr, 1)
centersystem()
rot(3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;16;17;18;19, 1, 2, 360)
savevirt(1, ZUBDEF_360.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, ZUBDEF_360_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, ZUBDEF_360_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, ZUBDEF_360_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, ZUBDEF_360_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, ZUBDEF_360_ggafhi.in, 30, 100)

```

Предполагается, что структура катионов рассматриваемых семисолей существует в формате *.dxr. Команда rot означает поворот некоторых атомов системы (номера которых перечислены в первом аргументе этой команды) вокруг оси, проходящей через два выбранных атома (номера которых указаны во втором и третьем аргументах команды; в данном случае это атомы азота и кислорода N-оксидной группы). Расчеты осуществлены с использованием пяти различных видов псевдопотенциалов (каких именно – указано в комментариях выше).

При построении энергетической зависимости возникла следующая проблема: некоторые точки или интервалы точек «вылетали» с графика (при определенных значениях торсионного угла наблюдался резкий скачок энергии). Предположительная причина «вылетов» – потеря точности при осуществлении расчета для соответствующих конформаций (т.е., при определенных значениях торсионного угла, при осуществлении расчета для соответствующей конформации, возникает необходимость оперировать числами разного порядка, что приводит к потере точности).

Для обнаружения «вылетов» был принят следующий способ: если при изменении значения угла на 1 градус, значение энергии меняется на более чем на некоторую заданную величину, значит, эта точка «вылетает». Границы интервала «вылетевших» точек соединяются прямой линией. Написана небольшая программа *graph_py.exe*, позволяющая удобно переключаться между полученными графиками, а также менять значение

максимально допустимого изменения энергии при изменении угла на 1 градус. Часть интерфейса этой программы представлена на рис. 33, 35, 37.

3.1.2.1.1. Бис(пиридин-N-оксид)водород

Структура молекулы $(PyNO)_2H$ показана на рис. 32. Полученная зависимость энергии молекулы от угла поворота $PyNO$ вокруг соответствующей связи NO показана на рис. 33.

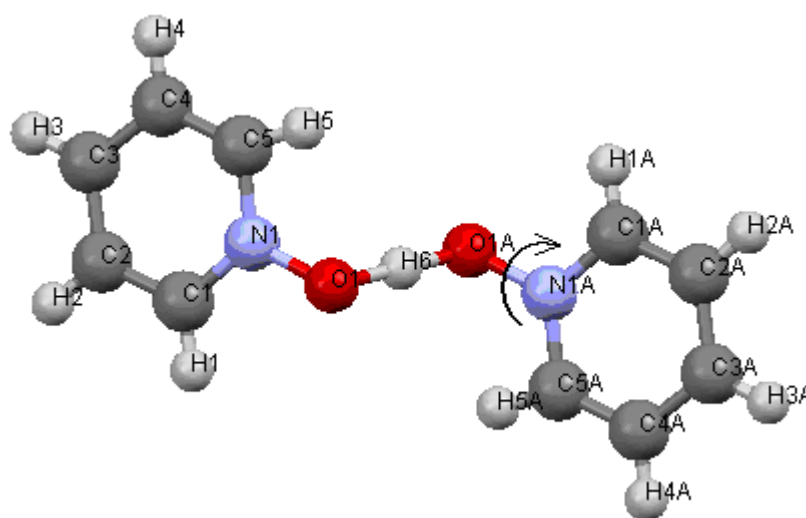


Рис. 32. Структура молекулы бис(пиридин-N-оксид)водорода с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота

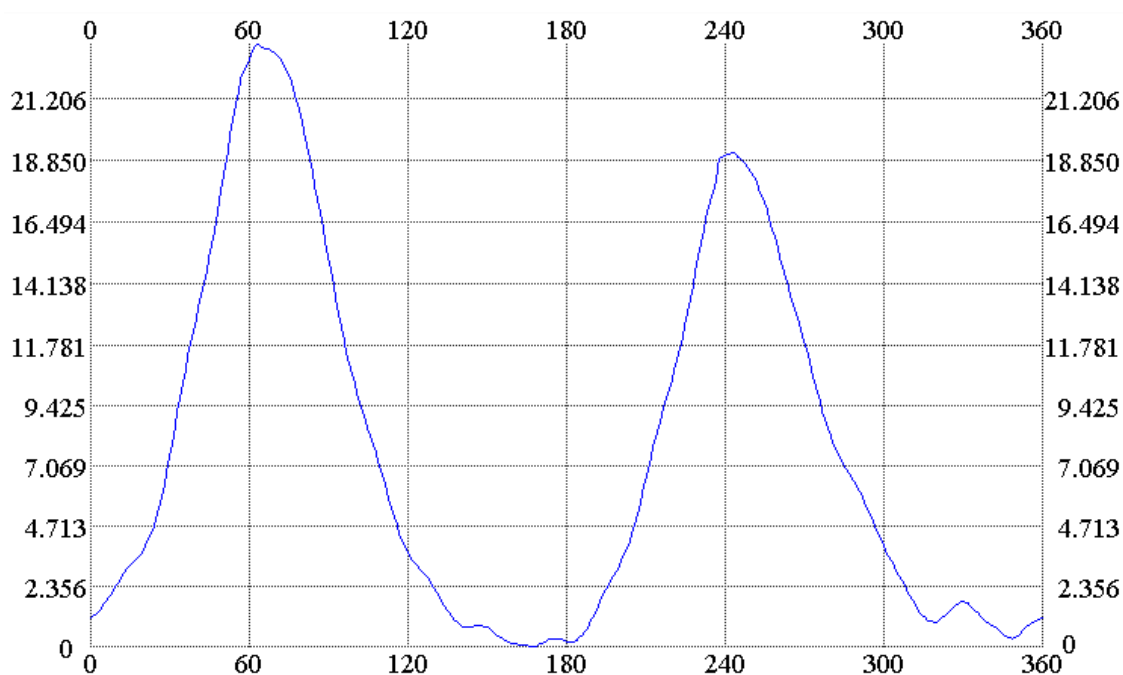


Рис. 33. Энергетические барьеры вращения лиганда $PyNO$ вокруг соответствующей связи NO в молекуле $(PyNO)_2H$

Энергия переведена в кДж/моль; за нулевой уровень выбрано минимальное значение энергии на данной зависимости (аналогично – на рис. 35 и 37). Энергетические максимумы наблюдаются при углах поворота, равных приблизительно 60 и 240 градусов (более точные значения разнятся в зависимости от используемых псевдопотенциалов) и связаны со сближением сначала одного (*H1A*), а затем другого (*H5A*) атома водорода вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда [75] [103].

3.1.2.1.2. Бис(2-метилпиридин-N-оксид)водород

Структура молекулы $(2\text{-MePyNO})_2\text{H}$ показана на рис. 34. Полученная зависимость энергии молекулы от угла поворота 2-MePyNO вокруг соответствующей связи NO показана на рис. 35.

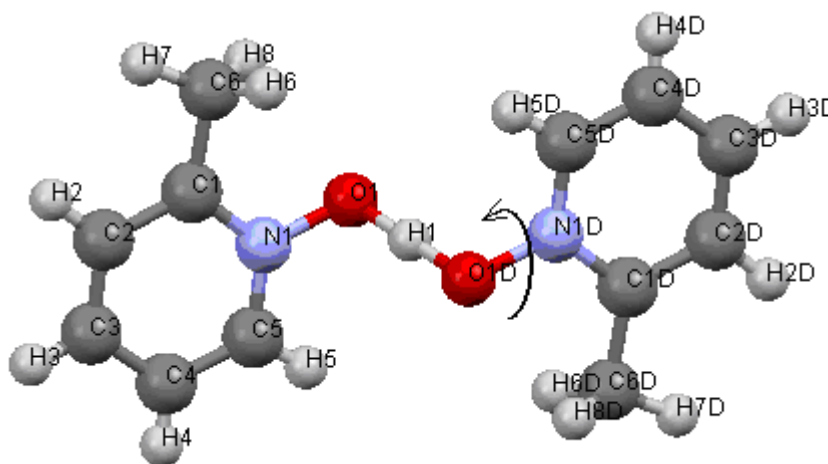


Рис. 34. Структура молекулы бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота

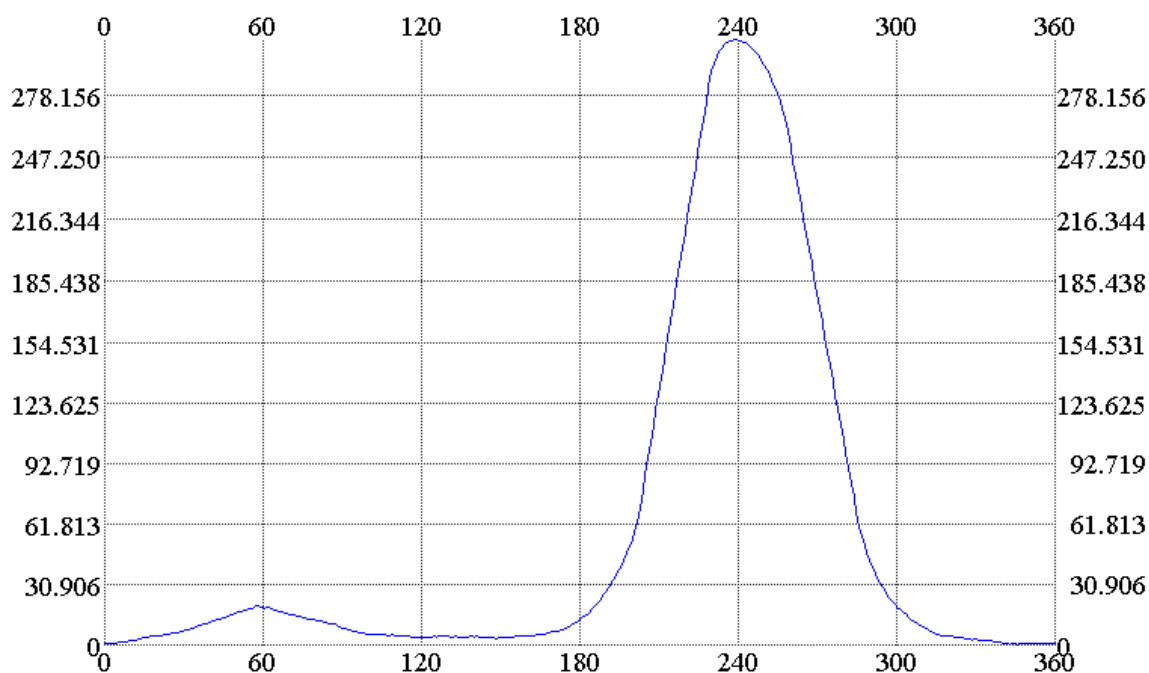


Рис. 35. Энергетические барьеры вращения лиганда 2 - *MePyNO* вокруг соответствующей связи *NO* в молекуле $(2 - \text{MePyNO})_2\text{H}$

Как и в предыдущем случае, на энергетической зависимости наблюдаются максимумы примерно при 60 и 240 градусах, но второй значительно больше первого. Первый максимум связан со сближением атома водорода вращаемого лиганда (на рисунке – атом *H5D*) с атомом кислорода другого лиганда, а второй максимум связан со сближением метильной группы вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда [75] [103].

3.1.2.1.3. Бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водород

Структура молекулы $(2,6 - \text{Me}_2\text{PyNO})_2\text{H}$ показана на рис. 36. Полученная зависимость энергии молекулы от угла поворота 2,6-*Me*₂*PyNO* вокруг соответствующей связи *NO* показана на рис. 37.

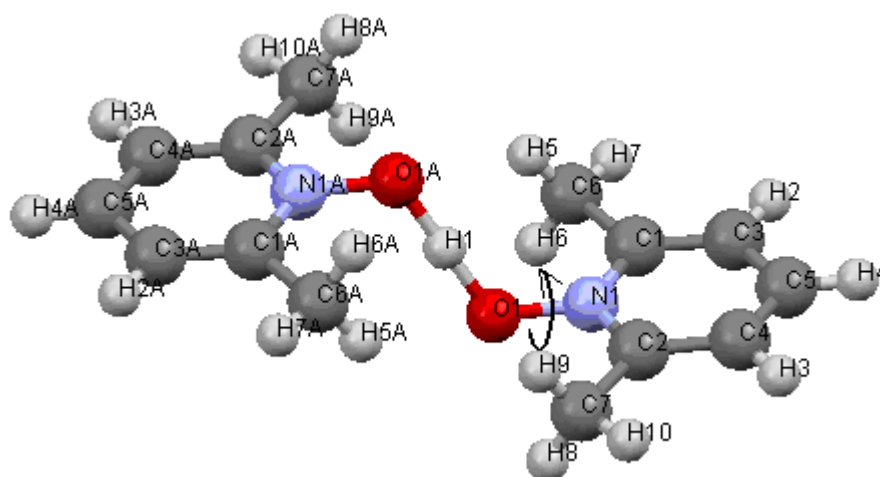


Рис. 36. Структура молекулы бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота

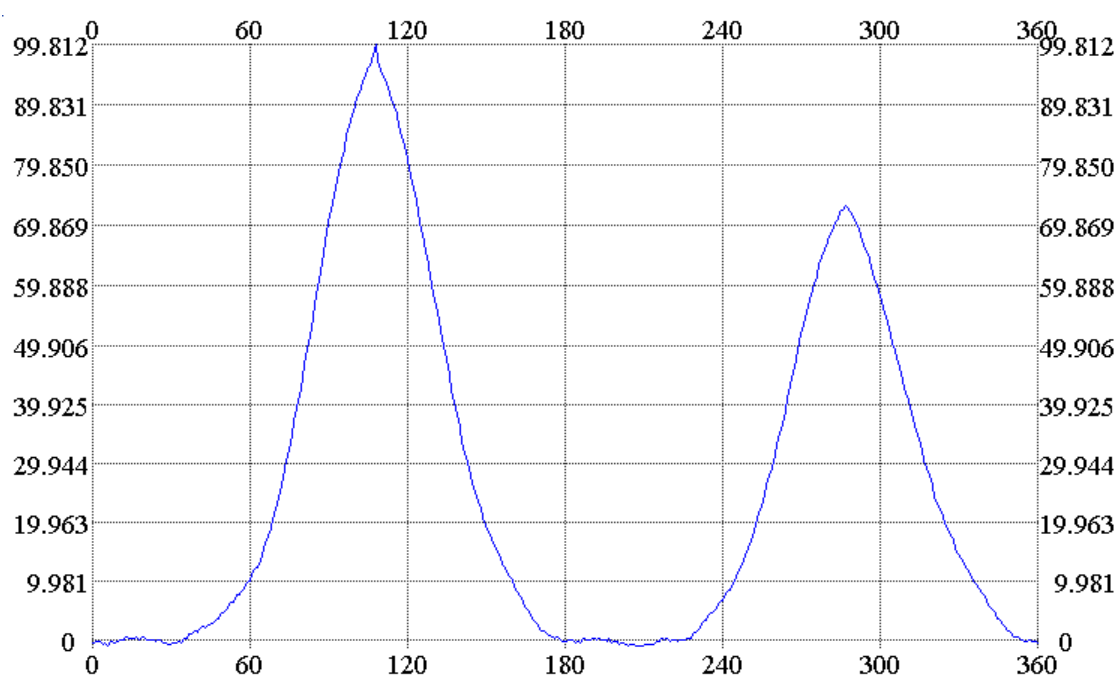


Рис. 37. Энергетические барьеры вращения лиганда 2,6- Me_2PyNO вокруг соответствующей связи NO в молекуле $(2,6-\text{Me}_2\text{PyNO})_2\text{H}$

Энергетические максимумы наблюдаются при углах поворота, равных приблизительно 110 и 290 градусов и связаны со сближением сначала одной (C6H5H6H7), а затем другой (C7H8H9H10) метильной группы вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда [75] [103].

Во всех случаях, помимо энергетического минимума при 0 градусов (что соответствует структурам, приведенным в КСБД), наблюдается энергетический минимум примерно при 180 градусах, то есть, когда

вращаемый лиганд «переворачивается» примерно на пол оборота вокруг соответствующей связи NO .

Для всех трех производных пиридина, выбранных для проверки гипотезы о возможности существования комплексов N-оксидов, в которых атом кислорода N-оксидной группы может находиться как в состоянии sp^3 , так и в состоянии sp^2 -гибридизации, конформация с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода соответствует максимуму на энергетической зависимости. Таким образом, устойчивые состояния данных комплексов с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода найдены не были.

3.1.2.2. Молекулы, содержащие две хинолиновые плоскости

3.1.2.2.1. Бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водород

Структура катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, $(4-ClQO)_2H^+$, показана на рис. 38 (см. также рис. 24 и 25). Структура трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, $(4-ClQO)_2H^+...Br_3^-$ была определена при помощи PCA [75] [76].

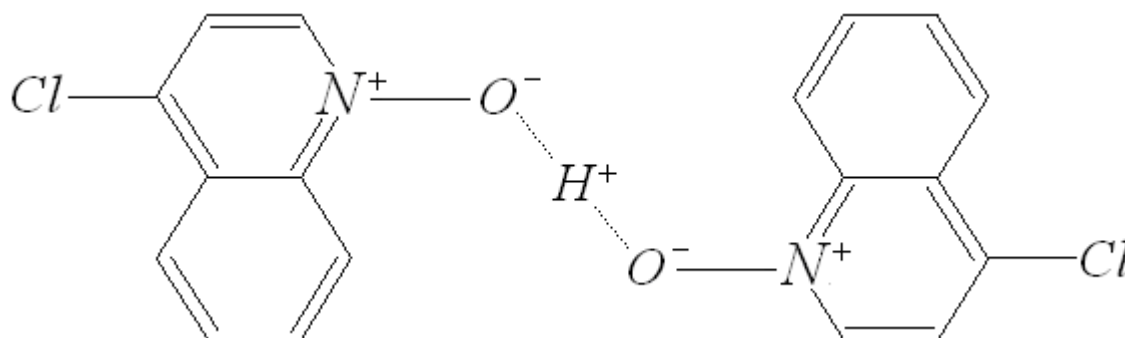


Рис. 38. Структура катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода

На рис. 3 приведены инфракрасные спектры 4-хлорхинолин-N-оксида, $4-ClQO$, и трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, $(4-ClQO)_2H^+...Br_3^-$.

В настоящей работе производился поворот одной из хинолиновых плоскостей вокруг соответствующей связи NO с шагом в 1 градус, против часовой стрелки, если смотреть от атома O в сторону атома N . Создание

входных файлов для ABINIT осуществлялось по методу, описанному в подразделе 2.2.1. Файл *.cnf выглядит следующим образом:

```

1 H
2 O a 1
3 O a 1 180 2
4 N b 2 c 1 0 3
5 C d 4 120 2 g 1
6 H e 5 120 4 0 2
7 C d 5 120 4 180 2
8 H e 7 120 5 180 4
9 C d 7 120 5 0 4
10 Cl f 9 120 7 180 5
11 C d 9 120 7 0 5
12 C d 4 120 5 0 7
13 C d 12 120 11 180 9
14 H e 13 120 12 180 11
15 C d 13 120 12 0 11
16 H e 15 120 13 180 12
17 C d 15 120 13 0 12
18 H e 17 120 15 180 13
19 C d 17 120 15 0 13
20 H e 19 120 17 180 15
21 N b 3 c 1 180 4
22 C d 21 120 3 h+90 1
23 H e 22 120 21 0 3
24 C d 22 120 21 180 3
25 H e 24 120 22 180 21
26 C d 24 120 22 0 21
27 Cl f 26 120 24 180 22
28 C d 26 120 24 0 22
29 C d 21 120 22 0 24
30 C d 29 120 28 180 26
31 H e 30 120 29 180 28
32 C d 30 120 29 0 28
33 H e 32 120 30 180 29
34 C d 32 120 30 0 29
35 H e 34 120 32 180 30
36 C d 34 120 32 0 30
37 H e 36 120 34 180 32
Let a = 1.217
Let b = 1.360
Let c = 109.47
Let d = 1.360
Let e = 0.950
Let f = 1.722
Let g = 270
For h = 0 To 360 Step 1
Molecule

```


End

Считается, что угол поворота лиганда, равный 0 градусов, соответствует структуре, определенной при помощи РСА (в вышеприведенном *.cnf, угол h – это угол между хинолиновыми плоскостями, а угол $h+90$ – это угол между вращаемой хинолиновой плоскостью и фрагментом $NO\cdots H\cdots ON$; в структуре, определенной при помощи РСА, он составляет около 90 градусов). Хинолиновые плоскости расположены параллельно и «отдалены» друг от друга («антипараллельное» расположение). Расчет выполнен с использованием ТМ-псевдопотенциалов (Troullier-Martins) [82] и приближения локальной плотности. Из полученной энергетической зависимости (рис. 39) видно, что наиболее невыгодной является конформация, в которой плоскости перпендикулярны и «сближены» (угол 90 градусов). Именно в этой конформации значительно пространственно сближены атом кислорода второго лиганда и атом водорода «вращаемого» первого лиганда (1.2238 Å), что обуславливает очень значительное повышение энергии (на 128.814 кДж/моль больше минимального значения энергии на данной зависимости). При угле в 270 градусов (плоскости перпендикулярны и «отдалены») несколько сближенными оказываются атом кислорода второго лиганда и атом водорода при первом атоме углерода (2.3942 Å), что вызывает очень незначительное повышение энергии (11.308 кДж/моль). Таким образом, на графике есть два минимума — при 0 и при 180 градусах, что соответствует антипараллельному (как в случае структуры, определённой методом РСА) и параллельному расположению хинолиновых плоскостей. Следовательно, при определённых условиях возможно существование конформационного полиморфа с параллельным расположением хинолиновых плоскостей [75] [76].

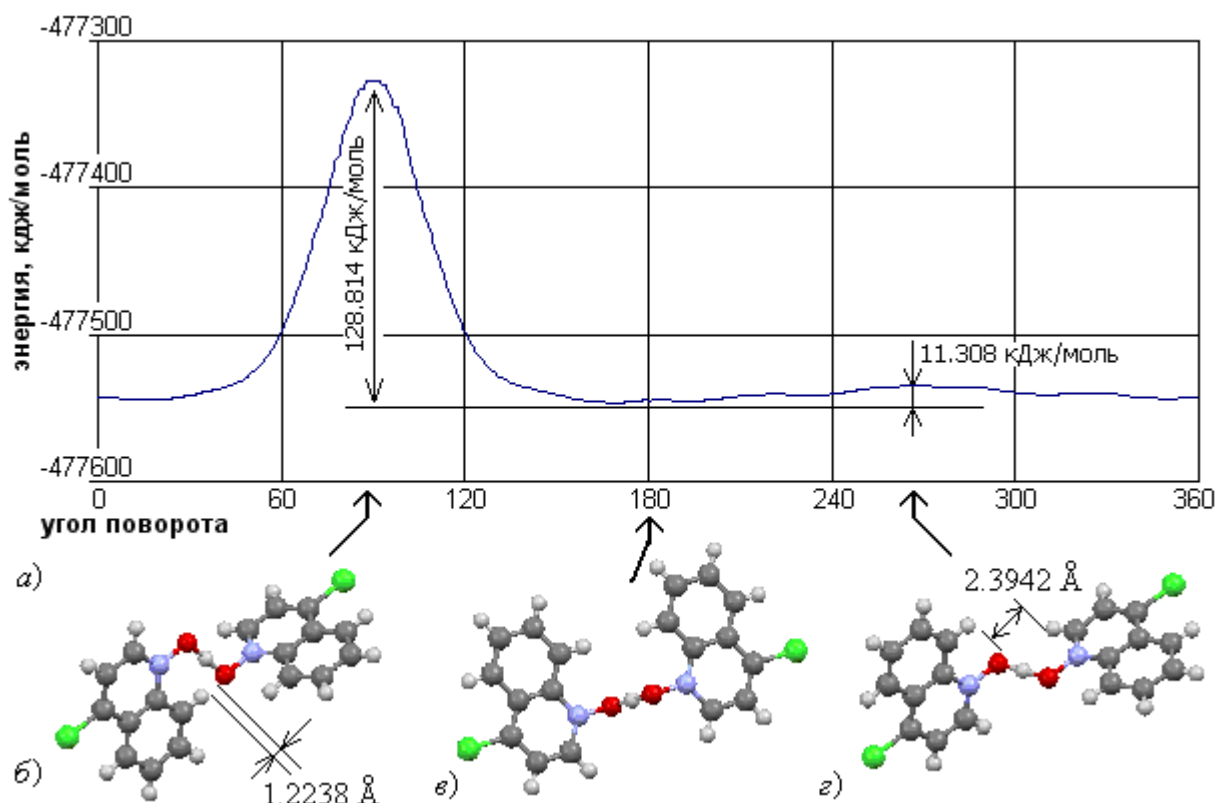


Рис. 39. а). Энергетические барьеры вращения лиганда 4-ClQO вокруг соответствующей связи NO в молекуле $(4\text{-ClQO})_2\text{H}$; б). Хинолиновые плоскости перпендикулярны и «сближены»; в). Хинолиновые плоскости параллельны; г). Хинолиновые плоскости перпендикулярны и «отдалены»; б-г) вращаемый лиганд расположен слева, на рис. б и г видимая ориентация невращаемого лиганда одинакова, а на рис. в немного изменена ориентация всей молекулы, по сравнению с б и г (по отношению к наблюдателю)

Как и в случае производных пиридина (пункт 3.1.2.1), конформации с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода соответствуют максимумам энергетической зависимости, а конформации с sp^3 -гибридизованным атомом кислорода соответствуют энергетическим минимумам. То есть, устойчивого состояния данного соединения с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода найдено не было.

3.1.2.2.2. Комплекс N-оксида хинолина с хлоридом цинка

Структура комплекса N-оксида хинолина с ZnCl_2 показана на рис. 40. В эксперименте производился поворот одной из хинолиновых плоскостей вокруг соответствующей связи NO с шагом в 1 градус, по часовой стрелке, если смотреть от атома O в сторону атома N. Расчет проводился при

помощи программы HyperChem [86] (методика описана в [110, с. 395-397]), с использованием силового поля ММ+. Полученная энергетическая зависимость показана на рис. 41. Наблюдается большой максимум (2620 кДж/моль), когда хинолиновые плоскости перпендикулярны, а поворачиваемая плоскость сближена с $ZnCl_2$ (что соответствует углу в 200 градусов), а также небольшой максимум (48 кДж/моль), соответствующий также перпендикулярному расположению плоскостей, но когда поворачиваемая плоскость отдалена от $ZnCl_2$ (угол 20 градусов). Энергетические минимумы соответствуют параллельному расположению хинолиновых плоскостей.

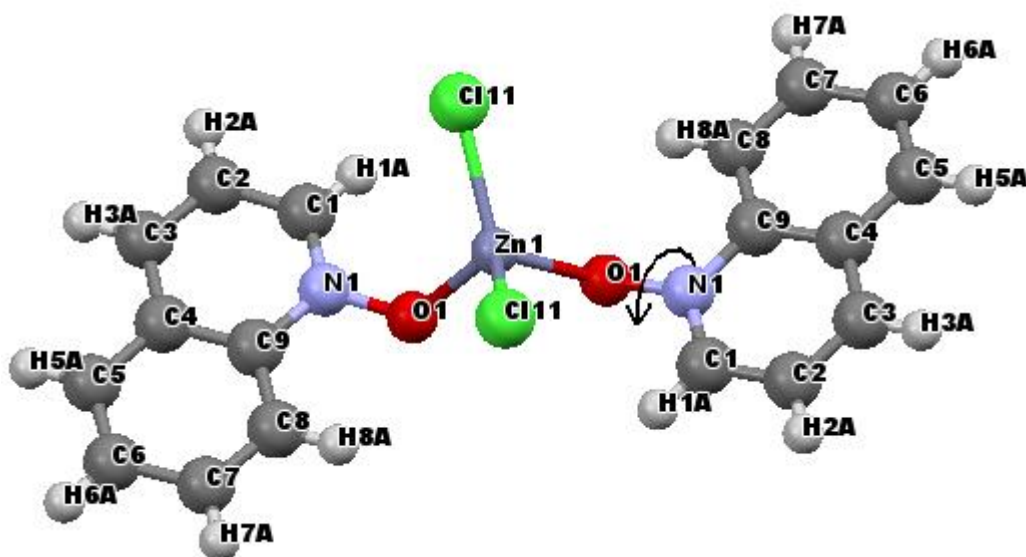


Рис. 40. Структура комплекса N-оксида хинолина с хлоридом цинка с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота

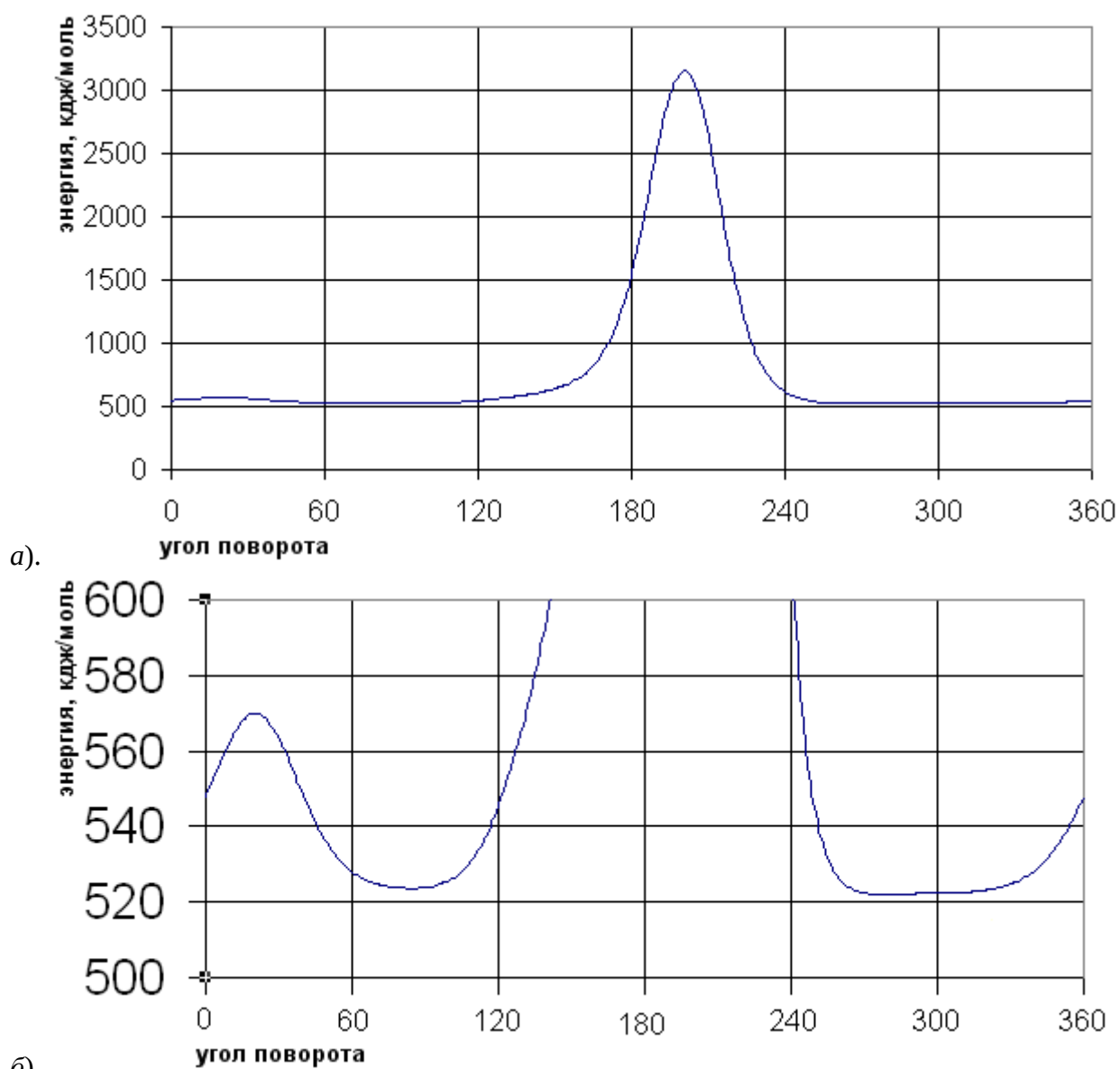


Рис. 41. Энергетические барьеры вращения одной из хинолиновых плоскостей вокруг соответствующей связи NO в комплексе N-оксида хинолина с $ZnCl_2$ (в разных масштабах).

3.1.2.3 Аддукт 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом

Как было указано в пункте 3.1.2.1, существует гипотеза, что атом кислорода N-оксидной группы в комплексах соединений N-оксидов может находиться как в состоянии sp^3 -гибридизации, так и в состоянии sp^2 -гибридизации [111]. Рентгеноструктурные данные аддуктов йода с пиридин-N-оксидом, 4-метилпиридин-N-оксидом и, собственно, 4-хлорхинолин-N-оксидом, указывают только на sp^3 -гибридизацию атома кислорода [112].

Цель эксперимента – проверка возможности существования структуры комплекса N-оксида с йодом с sp^2 -гибридизацией атома кислорода.

Структура аддукта $(4\text{-ClQO})\text{I}_2$ показана на рис. 42. Структура аддуктов N-оксидов с йодом представляет собой, как правило, одномерные квазибесконечные цепочки. В случае аддукта 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом возможно выделить отдельные молекулы аддукта в кристаллической решетке, чем обусловлен выбор данного комплекса для проведения эксперимента.

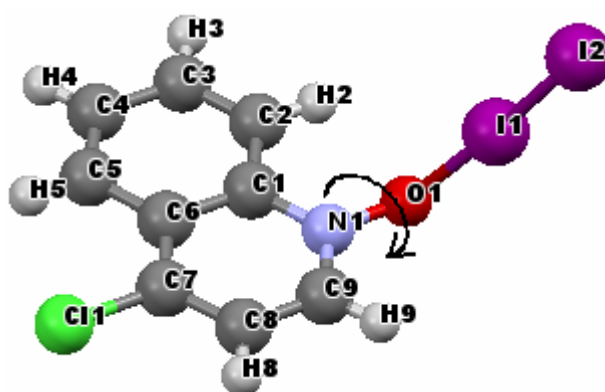


Рис. 42. Структура комплекса 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота

В эксперименте осуществлялся поворот молекулы йода вокруг связи NO с шагом в 1 градус, по часовой стрелке, если смотреть от атома O в сторону атома N . Расчет проводился при помощи программы HyperChem, по методике, описанной в [110, с. 395-397]. Использовалось силовое поле MM+. При угле поворота в 0 градусов, молекула йода параллельна хинолиновой плоскости и «сближена» с ней; при угле в 90 градусов она перпендикулярна хинолиновой плоскости; при угле в 180 градусов она параллельна хинолиновой плоскости и «отдалена» от неё. Полученная энергетическая зависимость (рис. 43) достаточно симметричная; имеется большой максимум при 0 градусах (1495 кДж/моль) и небольшой, но четкий максимум при 180 градусах (16 кДж/моль). Следовательно, параллельное расположение йодной группы невыгодно (параллельное и «сближенное» наиболее невыгодное), а выгодное ближе к перпендикулярному (минимум наблюдается при угле в 131

градус; в кристаллической же структуре, определенной методом РСА, угол составляет 117 градусов). Гипотеза о существовании структуры с sp^2 -гибридизацией атома кислорода не подтвердилась.

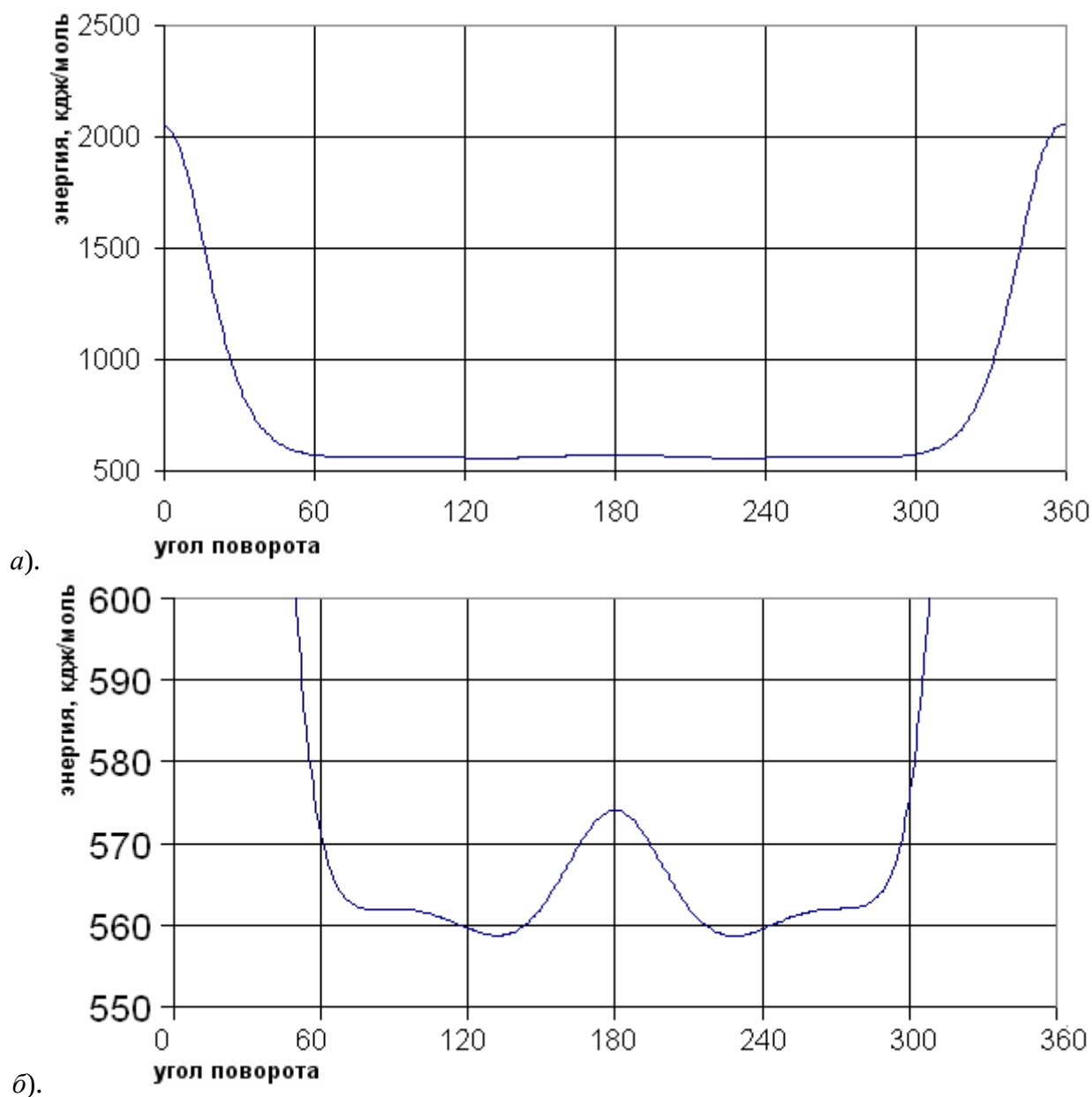


Рис. 43. Энергетические барьеры вращения йодной группы вокруг связи NO в аддукте 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом (в разных масштабах).

3.1.2.4 Расчеты, связанные с варьированием длины связи: 4-хинолин-дiazоний-1-оксид, 4-хлорхинолин-N-оксид, 4-метоксихинолин-N-оксид, 4-нитрохинолин-N-оксид

Расчеты, связанные с варьированием длины связи NO (N-оксидной группы) проводились для четырех N-оксидов: 4-хинолин-дiazоний-1-оксида

(рис. 44), 4-хлорхинолин-N-оксида (рис. 45), 4-метоксихинолин-N-оксида (рис. 46) и 4-нитрохинолин-N-оксида (рис. 29).

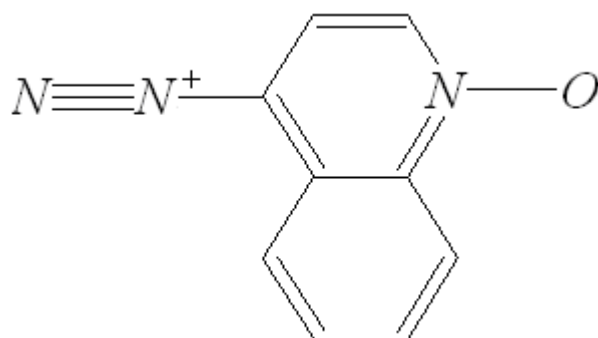


Рис. 44. Структура 4-хинолин-дiazоний-1-оксида

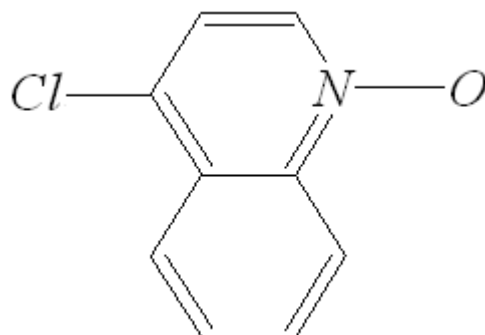


Рис. 45. Структура N-оксида 4-хлорхинолина

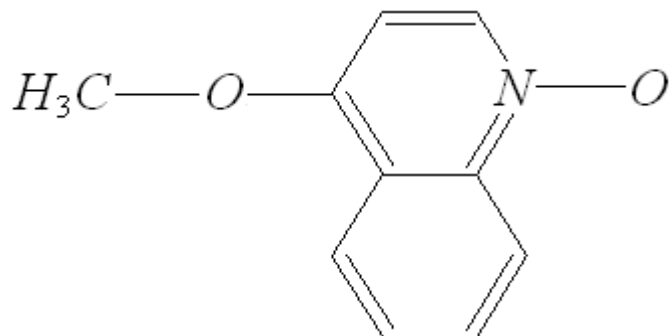


Рис. 46. Структура N-оксида 4-метоксихинолина

Атом кислорода N-оксидной группы в соединениях, рассматриваемых в данном пункте, находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Если существуют устойчивые состояния данных соединений с большей длиной связи NO , то атом кислорода в них должен находиться в состоянии sp^3 -гибридизации. Цель эксперимента – проверка возможности существования таких состояний.

В подразделе 1.3.3, на примере N-оксида пиридина было показано, что если атом кислорода N-оксидной группы sp^3 гибридизован, связь NO

одинарная (σ -связь), а если он sp^2 -гибридизован, связь двойная (состоит из одной σ - и одной π -связи). Предположение о перегибридизации атома кислорода основано на том, что при увеличении расстояния между атомами азота и кислорода, более слабая π -связь должна «разорваться».

Для первого соединения (4-хинолин-диазоний-1-оксид) создание входных файлов для ABINIT осуществлялось по методу, описанному в подразделе 2.2.1. Файл *.cnf выглядит следующим образом:

```
1 N
2 N a 1
3 C b 2 180 1
4 C c 3 120 2
5 H d 4 120 3 0 2
6 C c 4 120 3 180 2
7 H d 6 120 4 180 3
8 N c 6 120 4 0 3
9 O e 8 120 6 180 4
10 C c 8 120 6 0 4
11 C c 10 120 8 180 9
12 C c 11 120 10 180 8
13 H d 12 120 11 180 10
14 C c 12 120 11 0 10
15 H d 14 120 12 180 11
16 C c 14 120 12 0 11
17 H d 16 120 14 180 12
18 C c 16 120 14 0 12
19 H d 18 120 16 180 14
Let a = 1.141
Let b = 1.346
Let c = 1.380
Let d = 0.950
For e = 1 To 2.25 Step 0.001
  Molecule
End
```

Для трех остальных соединений создание входных файлов для ABINIT осуществлялось по методу, описанному в подразделе 2.2.2. Управляющий файл выглядит следующим образом (справа приведены комментарии):

```
clearsystem()
setvirt(NQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(4, 1, 1)
savevirt(1, NQO_1.000.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, NQO_1.000_pspnc.in, 30, 100)
```

Помещаем молекулу N-оксида 4-нитрохинолина в виртуальную систему, устанавливаем расстояние от атома N до атома O в N-оксидной группе равным 1 Å (при неизменном положении атома N), сохраняем систему в файл *.dxr, а


```

savevirt(4, NQO_1.000_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, NQO_1.000_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, NQO_1.000_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, NQO_1.000_ggafhi.in, 30, 100)

clearsystem()
setvirt(NQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(4, 1, 1.001)
savevirt(1, NQO_1.001.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, NQO_1.001_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, NQO_1.001_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, NQO_1.001_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, NQO_1.001_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, NQO_1.001_ggafhi.in, 30, 100)
.....
.....
clearsystem()
setvirt(NQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(4, 1, 2.25)
savevirt(1, NQO_1.250.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, NQO_1.250_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, NQO_1.250_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, NQO_1.250_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, NQO_1.250_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, NQO_1.250_ggafhi.in, 30, 100)
clearsystem()
setvirt(4ClQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(2, 3, 1)
savevirt(1, 4ClQO_1.000.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, 4ClQO_1.000_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, 4ClQO_1.000_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, 4ClQO_1.000_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, 4ClQO_1.000_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, 4ClQO_1.000_ggafhi.in, 30, 100)
.....
.....
clearsystem()
setvirt(4ClQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(2, 3, 2.25)
savevirt(1, 4ClQO_2.250.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, 4ClQO_2.250_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, 4ClQO_2.250_pspgth.in, 30, 100)

```

также пять раз в файл *.in, с параллельным созданием файла *.fls (для пяти различных видов псевдопотенциалов [82] [83] [84] [108] [109]).

То же самое, но устанавливаем расстояние *NO* равным 1.001 Å.

И так далее, до расстояния *NO*, равного 2.25 Å.

Все то же самое для N-оксида 4-хлорхинолина.

```

savevirt(5, 4ClQO _2.250_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, 4ClQO _2.250_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, 4ClQO _2.250_ggafhi.in, 30, 100)
clearsystem()
setvirt(4MeOQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(3, 1, 1)
savevirt(1, 4MeOQO _1.000.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, 4MeOQO _1.000_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, 4MeOQO _1.000_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, 4MeOQO _1.000_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, 4MeOQO _1.000_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, 4MeOQO _1.000_ggafhi.in, 30, 100)
.....
clearsystem()
setvirt(4MeOQO.dxr, 1)
centersystem()
setr(3, 1, 2.25)
savevirt(1, 4MeOQO _2.250.dxr, 0, 0)
angtsatom()
savevirt(3, 4MeOQO _2.250_pspnc.in, 30, 100)
savevirt(4, 4MeOQO _2.250_pspgth.in, 30, 100)
savevirt(5, 4MeOQO _2.250_hgh.in, 30, 100)
savevirt(6, 4MeOQO _2.250_ldafhi.in, 30, 100)
savevirt(7, 4MeOQO _2.250_ggafhi.in, 30, 100)

```

Все то же самое для N-оксида
4-метоксихинолина.

Предполагается, что структура молекул существует в формате *.dxr. В случае NQO рассмотрена конформация с параллельным расположением группы NO₂ (см. пункт 3.1.1.1). Команда setr устанавливает расстояние между двумя атомами, уже имеющимися в системе. Номера атомов – первый и второй аргументы команды, расстояние – третий аргумент, задается в ангстремах. Положение первого атома не меняется; также не меняется линия, соединяющая атомы; меняется положение второго атома (он сдвигается вдоль этой линии так, чтобы быть на заданном расстоянии от первого атома).

Для всех рассмотренных соединений вид полученной энергетической кривой визуально практически неразличим. Все они приводятся на одном графике, рис. 47. Энергия переведена в кДж/моль и для каждого графика отдельно за нулевой уровень было выбрано минимальное значение энергии; различие в том, что у каждой зависимости нулевой уровень (абсолютный) – свой.

Полученные зависимости имеют классический вид [19, рис. 8] [21, рис. 4.9] [23, fig. 3.2] [29, рис. 3.5] [34, рис. 2.2] [37, 17.2] [43, 3.2] [44, рис. 1.4] [53, 4.2] и представляют собой кривые зависимости энергии связи атома кислорода N-оксидной группы с остальной частью молекулы (фактически – зависимость энергии связи атома кислорода с атомом азота).

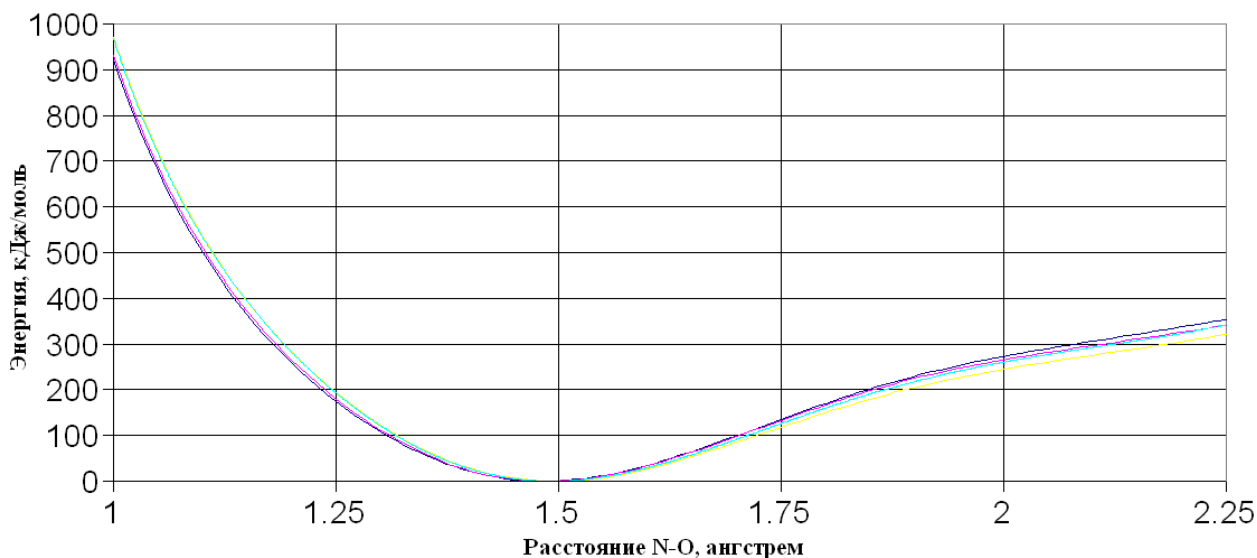


Рис. 47. Зависимость энергии молекулы различных N-оксидов от длины связи в N-оксидной группе. Синяя кривая – N-оксид 4-нитрохинолина, красная кривая – N-оксид 4-хлорхинолина, желтая кривая – N-оксид 4-метоксихинолина, голубая кривая – 4-хинолин-дiazоний-1-оксид.

Минимумы данных зависимостей (равновесные значения длины NO-связи) следующие: 1.48 Å для 4-нитрохинолин-N-оксида, 1.49 Å для 4-хлорхинолин-N-оксида, 1.5 Å для 4-метоксихинолин-N-оксида, 1.49 Å для 4-хинолин-дiazоний-1-оксида. При увеличении длины связи, энергия возрастает и следующего локального минимума (которому бы соответствовало состояние с sp^3 -гибридизацией атома кислорода) не наблюдается.

3.2. Конформационный анализ иных соединений: аддукт Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном

Молекула аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном состава 1:2 (рис. 49) (сокращенно Zn-ТФП-(диоксан)₂) представляет собой молекулу Zn-тетрафенилпорфина (рис. 48), к которой по обе стороны от порфиринового цикла присоединены молекулы диоксана (присоединены к атому цинка).

Аксиальное положение порфиринового цикла (см. пояснение к рис. 49) считается энергетически менее выгодным, чем экваториальное [16]. Однако по данным РСА [16], только относительно одной из молекул диоксана порфириновый цикл находится в экваториальном положении, а относительно другой – в аксиальном. Расчет энергии для свободного аддукта также показывает, что если относительно обеих молекул диоксана порфириновый цикл находится в экваториальном положении, энергия выше (см. рис. 50), чем, если он находится в различных положениях [113].

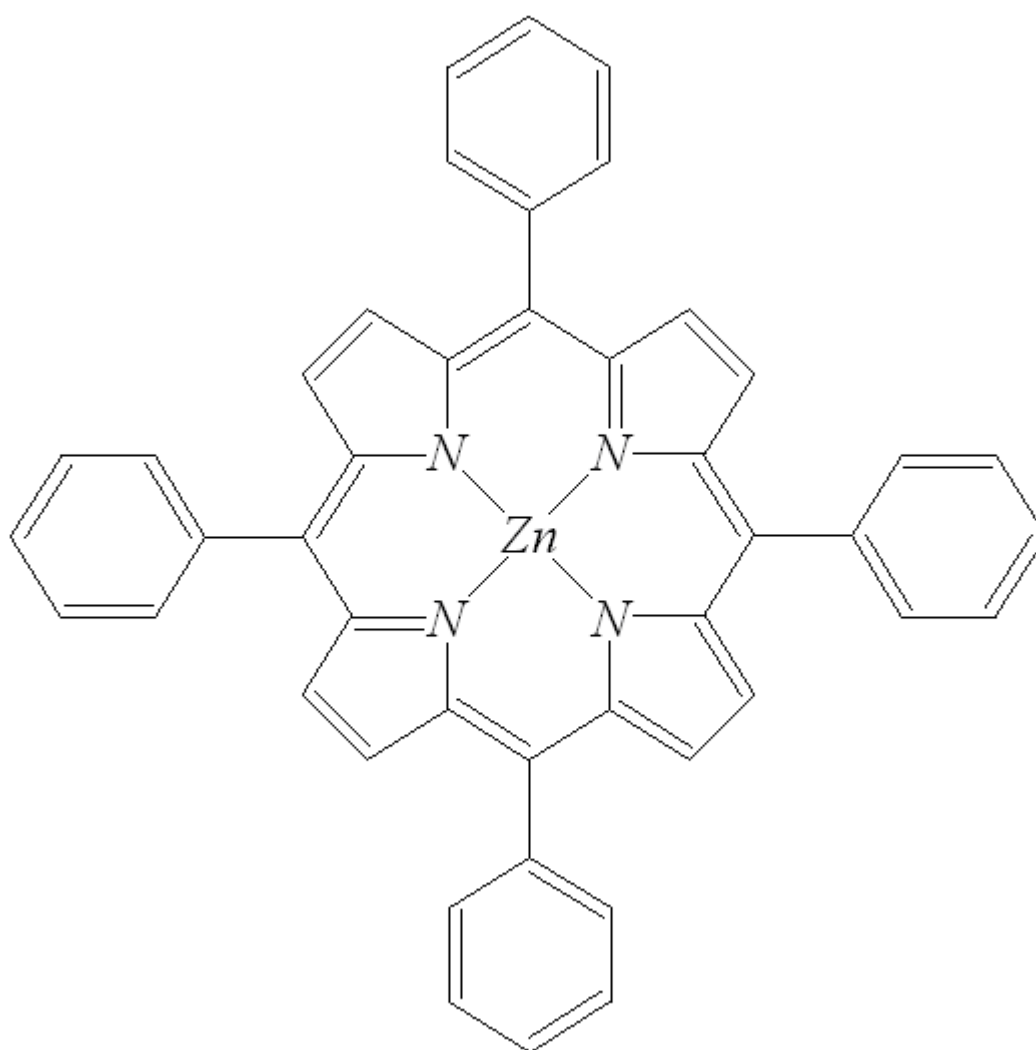


Рис. 48. Структура молекулы Zn-тетрафенилпорфина. К плоскости порфиринового цикла [62, с. 910] присоединены четыре фенильных кольца. Плоскости фенильных колец не совпадают с центральной плоскостью и образуют с ней различные углы (до 90 градусов).

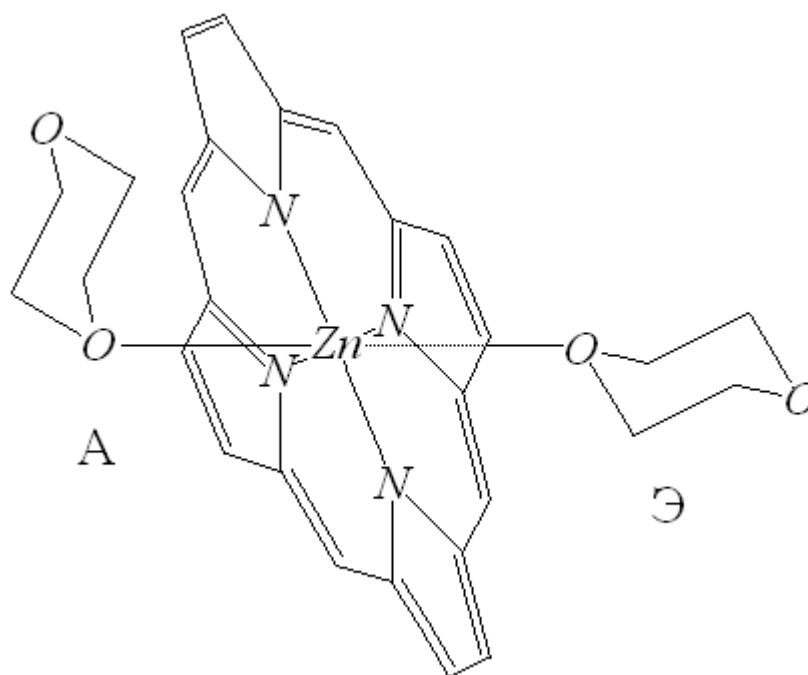


Рис. 49. Структура аддукта $\text{Zn-ТФП-(диоксан)}_2$. Фенильные кольца на рисунке не показаны. Оба лиганда (молекулы диоксана) находятся в конформации «кресло». Линия OZnO примерно перпендикулярна порфириновому циклу. Относительно одной из молекул диоксана порфириновый цикл находится в аксиальном положении, «А» (то есть, примерно параллельно), а относительно другой – в экваториальном положении, «Э» (то есть, примерно перпендикулярно).

Основной проблемой при расчете зависимостей энергии молекулы $\text{Zn-ТФП-(диоксан)}_2$ от угла поворота лигандов вокруг соответствующих связей ZnO является несимметричное расположение фенильных колец. Если бы Zn-ТФП был симметричен относительно лигандов (например, если бы все фенильные кольца были бы параллельны центральной порфириновой плоскости, либо отсутствовали), то вращение одного лиганда было бы эквивалентно вращению другого лиганда. В несимметричной же молекуле, вращение лигандов независимо.

Эксперимент был осуществлен по методу, описанному в подразделе 2.2.2. Управляющий файл для эксперимента с вращением лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении, при неподвижном положении другого лиганда, относительно которого порфириновый цикл в аксиальном положении, следующий:

```
clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2.dxr, 1)
```

```

moveoscon(-3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -0.0036923810,
0.1069247619, 0.0361952381, 7, -3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -
0.0036923810, 0.1069247619, 0.0361952381, 0)
savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_000.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_pspnc_000.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_hgh_000.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_ldafhi_000.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_ggafhi_000.in, 40, 1000)
clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2.dxr, 1)
moveoscon(-3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -0.0036923810,
0.1069247619, 0.0361952381, 7, -3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -
0.0036923810, 0.1069247619, 0.0361952381, 1)
savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_001.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_pspnc_001.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_hgh_001.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_ldafhi_001.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_ggafhi_001.in, 40, 1000)
.....
clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2.dxr, 1)
moveoscon(-3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -0.0036923810,
0.1069247619, 0.0361952381, 7, -3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -
0.0036923810, 0.1069247619, 0.0361952381, 360)
savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_360.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_pspnc_360.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_hgh_360.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_ldafhi_360.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_ak-stay_ggafhi_360.in, 40, 1000)

```

Предполагается, что имеется файл *Zn(TPP)(C4H8O2)2.dxr*, в котором порфириновый цикл находится в различных положениях относительно лигандов. Для эксперимента с вращением лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в акисальном положении, при неподвижном положении другого лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении, управляющий файл следующий:

```

clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2.dxr, 1)
movecenterppd(-20, -20, -20, 20, 20, 20, 0, 0, 0)
moveoscon(-2.786607619, -3.2869247619, -5.8339952381, 0.0036923810, -
0.1069247619, -0.0361952381, 8, -2.786607619, -3.2869247619, -5.8339952381,
0.0036923810, -0.1069247619, -0.0361952381, 0)

```

```

savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay_000.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _pspnc_000.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _hgh_000.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _ldafhi_000.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _ggafhi_000.in, 40, 1000)
.....
clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2.dxr, 1)
movecenterppd(-20, -20, -20, 20, 20, 20, 0, 0, 0)
moveoscon(-2.786607619, -3.2869247619, -5.8339952381, 0.0036923810, -
0.1069247619, -0.0361952381, 8, -2.786607619, -3.2869247619, -5.8339952381, -
0.0036923810, -0.1069247619, -0.0361952381, 360)
savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay_360.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _pspnc_360.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _hgh_360.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _ldafhi_360.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_ak-rot_eq-stay _ggafhi_360.in, 40, 1000)

```

Для эксперимента с вращением лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении, при неподвижном положении другого лиганда, относительно которого порфириновый цикл также находится в экваториальном положении, управляющий файл следующий:

```

clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2_.dxr, 1)
moveoscon(-3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -0.0036923810,
0.1069247619, 0.0361952381, 7, -3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -
0.0036923810, 0.1069247619, 0.0361952381, 0)
savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay_000.dxr, 0, 0)
angstatom()
savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _pspnc_000.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _hgh_000.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _ldafhi_000.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _ggafhi_000.in, 40, 1000)
.....
clearsystem()
setvirt(Zn(TPP)(C4H8O2)2_.dxr, 1)
moveoscon(-3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -0.0036923810,
0.1069247619, 0.0361952381, 7, -3.567992381, -2.8591752381, -5.7553047619, -
0.0036923810, 0.1069247619, 0.0361952381, 360)
savevirt(1, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay_360.dxr, 0, 0)
angstatom()

```

```

savevirt(3, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _pspnc_360.in, 40, 1000)
savevirt(5, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _hgh_360.in, 40, 1000)
savevirt(6, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _ldafhi_360.in, 40, 1000)
savevirt(7, Zn(TPP)(C4H8O2)2_eq-rot_eq-stay _ggafhi_360.in, 40, 1000)

```

Предполагается, что имеется файл $Zn(TPP)(C_4H_8O_2)_2.dxr$, в котором порфириновый цикл находится в экваториальном положении относительно обоих лигандов.

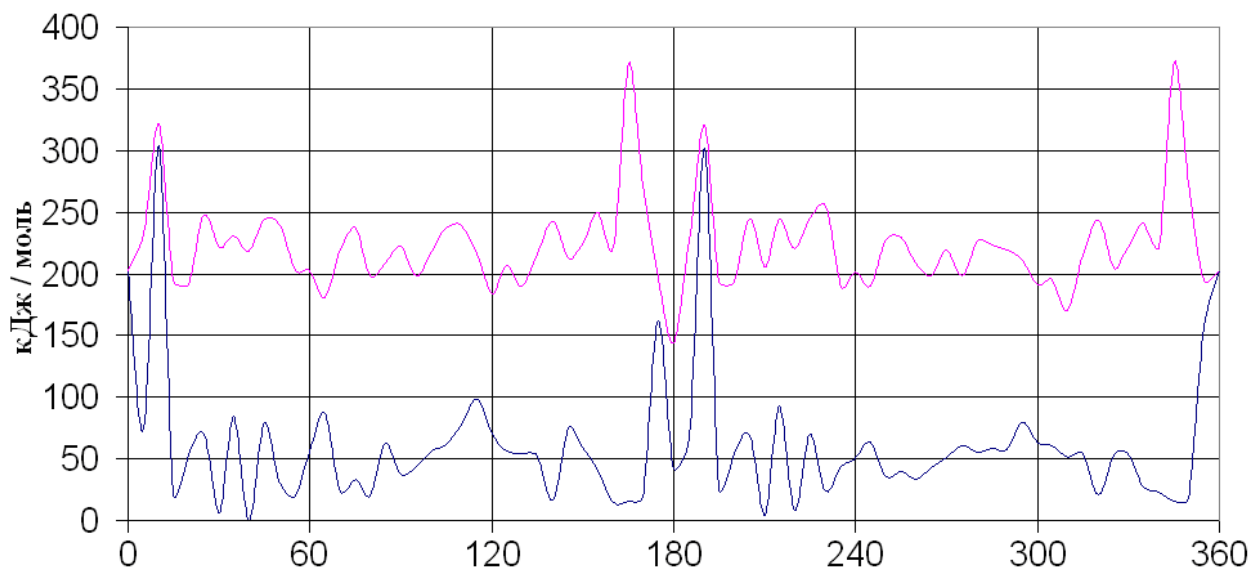


Рис. 50. Зависимость энергии молекулы Zn -ТПП-(диоксан)₂ от угла поворота лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении. Другой лиганд неподвижен, и относительно него порфириновый цикл находится также в экваториальном (верхняя кривая) или аксиальном (нижняя кривая) положении.

На рис. 50 представлены зависимости энергии молекулы от угла вращения лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении, вокруг соответствующей связи ZnO (назовем его «лиганд 1»). Другой лиганд неподвижен, и относительно него порфириновый цикл находится в аксиальном (нижняя кривая) или экваториальном (верхняя кривая) положении (назовем его «лиганд 2»). За нулевой уровень энергии выбрана минимальная энергия, определенная в данном эксперименте. Видно, что при любом угле поворота лиганда 1, энергия молекулы с лигандами в различных положениях не превышает энергии молекулы с лигандами в экваториальных положениях, то есть, аксиальное положение порфиринового цикла относительно одного из лигандов оказывается более выгодным.

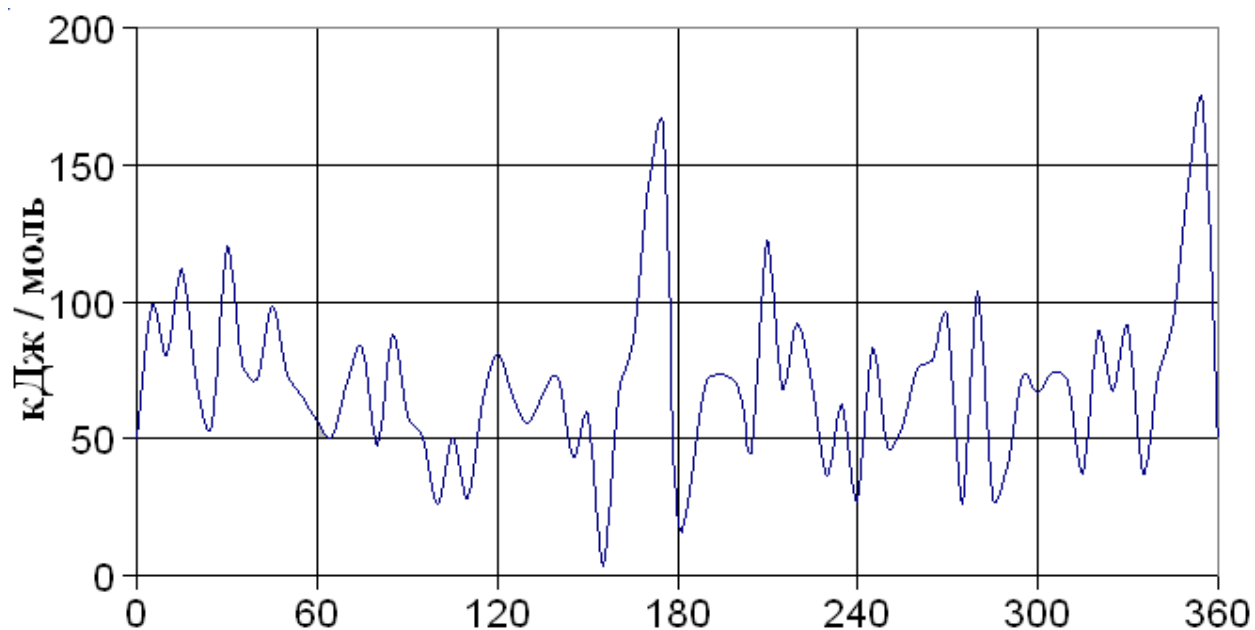


Рис. 51. Зависимость энергии молекулы $\text{Zn-TFP-(диоксан)}_2$ от угла поворота лиганда, находящегося в аксиальном положении. Другой лиганд неподвижен, и находится в экваториальном положении.

Было также проведено вращение лиганда 2, относительно которого порфириновый цикл находится в аксиальном положении, при неподвижном лиганде 1 (рис. 51). Нулевой уровень энергии выбран таким же образом, что и на предыдущем графике, однако совместить графики нельзя, так как в данном случае рассматривается зависимость от угла вращения другого лиганда.

Заключение

1). Разработана методика проведения вычислительных экспериментов по конформационному анализу молекулярных комплексов с использованием программного пакета ABINIT. Особенностью методики является применение специально разработанной утилиты, реализующей построение атомной системы и варьирование её конформационных параметров по заданным правилам. Расчет энергии и функции распределения электронной плотности для каждой отдельной конформации осуществляется при помощи ABINIT.

Методика предполагает использование квантовомеханического метода расчета, благодаря чему возможно её адекватное применение к наноразмерным структурам. Разработанная методика позволяет произвольным образом задать правила варьирования конформационных параметров рассматриваемой системы, что дает возможность проведения широкого круга экспериментов по конформационному анализу.

2). Установлено, что состояния катионов бис(пиридин-N-оксид)водорода, бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода, бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода и бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, в которых атом кислорода N-оксидной группы находился бы в состоянии sp^2 -гибридизации, являются энергетически невыгодными.

3). Установлено, что структура аддукта йода с 4-хлорхинолин-N-оксидом с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода является энергетически невыгодной.

4). Установлено, что состояние с sp^3 -гибридизацией атома кислорода N-оксидной группы не наблюдается для 4-хинолин-дiazоний-1-оксида, 4-хлорхинолин-N-оксида, 4-метоксихинолин-N-оксида и 4-нитрохинолин-N-оксида. Зависимость энергии от длины связи NO имеет классический вид, т.е., имеет только один минимум, отвечающий равновесному расстоянию между атомом азота и атомом кислорода (и sp^2 -гибридизации атома кислорода).

- 5). Теоретически предсказано, что энергетически выгодными конформациями свободной молекулы 4-нитрохинолин-N-оксида являются состояния, когда угол между плоскостью *ONO* и хинолиновой плоскостью имеет значения в 45 и 90 градусов, что отличается от значений данного угла в структурах, определенных методом РСА и может быть объяснено отсутствием кристаллического окружения.
- 6). Помимо известной устойчивой структуры бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, определенной методом РСА (в которой расположение хинолиновых плоскостей является антипараллельным) теоретически предсказано, что энергетически выгодной также является конформация данной молекулы с параллельным расположением хинолиновых плоскостей.
- 7). Подтверждено, что структура аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном, определенная методом РСА (когда относительно одного из лигандов (молекул диоксана) порфириновый цикл находится в экваториальном положении, а относительно другого – в аксиальном) является энергетически более выгодной, чем структура, в которой относительно обоих лигандов порфириновый цикл находится в экваториальном положении.

Приложения

Приложение 1. Расчет интеграла вида $\int \Phi_{SD} * \nabla_i^2 \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$ для системы из трех электронов

Для того, чтобы сократить объем выкладок, введем следующий набор замен: $\varphi_{ij} \equiv \varphi_i(\mathbf{x}_j)$, $\phi_{ij} \equiv \varphi_i * (\mathbf{x}_j)$. Тогда имеем:

$$\begin{aligned}
 & \int \begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{vmatrix} \nabla_1^2 \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\
 & = \int ((\phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} - \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} + \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} - \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} + \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} - \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}) \cdot \\
 & \cdot \nabla_1^2 (\varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} - \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} + \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} - \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} + \varphi_{13}\varphi_{21}\varphi_{32} - \varphi_{13}\varphi_{22}\varphi_{31})) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\
 & = \int ((\phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} - \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} + \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} - \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} + \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} - \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}) \cdot (\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} - \\
 & - \varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} + \varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} - \varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} + \varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} - \varphi_{13}\varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31})) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\
 & = \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33}\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32}\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31}\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33}\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32}\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}\varphi_{22}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33}\varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32}\varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31}\varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33}\varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32}\varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}\varphi_{23}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33}\varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32}\varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31}\varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33}\varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32}\varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}\varphi_{12}\varphi_{23} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33}\varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32}\varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31}\varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33}\varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32}\varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}\varphi_{12}\varphi_{33} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33}\varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32}\varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31}\varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33}\varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32}\varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31}\varphi_{13}\varphi_{32} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33}\varphi_{13}\varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32}\varphi_{13}\varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31}\varphi_{13}\varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33}\varphi_{13}\varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int \phi_{13} \phi_{21} \phi_{32} \varphi_{13} \varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{13} \phi_{22} \phi_{31} \varphi_{13} \varphi_{22} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\
& = \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{23} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{12} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{33} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \\
& + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{32} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{12} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{32} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 \int \phi_{22} \varphi_{22} d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 = \\
& = \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 + \int \phi_{11} \nabla_1^2 \varphi_{11} d\mathbf{x}_1 + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 + \\
& + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 + \int \phi_{21} \nabla_1^2 \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 + \int \phi_{31} \nabla_1^2 \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 = \\
& = 2(\int \varphi_1 * (\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_1 (\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int \varphi_2 * (\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_2 (\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int \varphi_3 * (\mathbf{x}) \nabla^2 \varphi_3 (\mathbf{x}) d\mathbf{x}) \quad (91)
\end{aligned}$$

Это же выражение получится для ∇_2^2 , и для ∇_3^2 . После разложения слагаемых на множители в (91), большинство множителей получились равными 0, либо 1 (в соответствии с (33)), в итоге из 36 слагаемых осталось 6 ненулевых слагаемых, из них только 3 различных слагаемых (по количеству спин-орбиталей).

Приложение 2. Расчет интеграла вида $\int \Phi_{SD} * \frac{1}{r_{ij}} \Phi_{SD} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$ для системы из трех электронов

Для трех электронов, в случае $1/r_{12}$ разделить первую и вторую переменные нельзя, но третью от них отделить можно (как можно было бы отделить вторую в случае $1/r_{13}$). Имеем:

$$\begin{aligned}
 & \int \begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{vmatrix} \frac{1}{r_{12}} \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\
 & = \int ((\phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} - \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} + \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} - \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} + \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} - \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31})) \cdot \\
 & \cdot \frac{1}{r_{12}} (\varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} - \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} + \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} - \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} + \varphi_{13}\varphi_{21}\varphi_{32} - \varphi_{13}\varphi_{22}\varphi_{31}) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\
 & = \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{22}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11}\varphi_{23}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{23}\varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{12}\phi_{23}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{12}\phi_{21}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \\
 & - \int \phi_{13}\phi_{21}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{13}\phi_{22}\phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12}\varphi_{21}\varphi_{33} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \\
 & + \int \phi_{11}\phi_{22}\phi_{33} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{13}\varphi_{21}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 - \int \phi_{11}\phi_{23}\phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{13}\varphi_{21}\varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 +
 \end{aligned}$$

[illegible]

$$\begin{aligned}
& - \int \phi_{12} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int \phi_{23} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{12} \phi_{21} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int \phi_{33} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 - \\
& - \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 + \int \phi_{22} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int \phi_{13} \varphi_{13} d\mathbf{x}_3 = \\
& = \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{12} \phi_{21} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \phi_{12} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{12} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{12} \phi_{21} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{21} \varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \phi_{22} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{21} \varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{22} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
& = \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{12} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{12} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{22} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
& - \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{22} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
& = 2 \left(\int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{21} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{12} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
& \left. - \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{12} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{22} \phi_{31} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{22} \varphi_{31} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) = \\
& = 2 \left(\int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{11} \phi_{22} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{21} \varphi_{12} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{11} \varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
& \left. - \int \phi_{11} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{31} \varphi_{12} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{21} \varphi_{32} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{21} \phi_{32} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{31} \varphi_{22} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) = \\
& = 2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=k+1}^3 \left(\int \phi_{k1} \phi_{l2} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{k1} \varphi_{l2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \phi_{k1} \phi_{l2} \frac{1}{r_{12}} \varphi_{l1} \varphi_{k2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) = \\
& = 2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=k+1}^3 \left(\int \varphi_k^*(\mathbf{x}_1) \varphi_l^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\mathbf{x}_1) \varphi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
& \left. - \int \varphi_k^*(\mathbf{x}_1) \varphi_l^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l(\mathbf{x}_1) \varphi_k(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \quad (92)
\end{aligned}$$

После раскрытия и перемножения определителей, у нас получилось 36 слагаемых. Слагаемые разложили на множители и затем воспользовались условием (33), в результате осталось 12 ненулевых слагаемых. Далее, были поменяны местами имена переменных интегрирования во втором, третьем, четвертом, восьмом, девятом и десятом слагаемых. В результате, равными

другу оказались, соответственно, первое и восьмое, второе и седьмое, третье и шестое, четвертое и пятое, девятое и двенадцатое, десятое и одиннадцатое слагаемые. В результате получилось 6 различных слагаемых. Далее, во втором, четвертом и шестом слагаемых мы поменяли местами сомножители, идущие после оператора $1/r_{12}$, а в третьем и пятом слагаемых поменяли местами имена переменных интегрирования.

Проведя аналогичные вычисления в случае $1/r_{13}$ (для трех электронов), мы получим:

$$\begin{aligned} & \int \begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{vmatrix} \frac{1}{r_{13}} \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = \\ & = 2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=k+1}^3 \left(\int \varphi_k^*(\mathbf{x}_1) \varphi_l^*(\mathbf{x}_3) \frac{1}{r_{13}} \varphi_k(\mathbf{x}_1) \varphi_l(\mathbf{x}_3) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_3 - \right. \\ & \quad \left. - \int \varphi_k^*(\mathbf{x}_1) \varphi_l^*(\mathbf{x}_3) \frac{1}{r_{13}} \varphi_l(\mathbf{x}_1) \varphi_k(\mathbf{x}_3) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_3 \right) \quad (93) \end{aligned}$$

Легко сообразить, что в виду неразличимости электронов (а в данном конкретном случае – в виду неразличимости второго и третьего электронов), выражения (92) и (93) равны.

Приложение 3. Сферическая система координат

Введем сферическую систему координат, рис. 52. Преобразование от декартовых координат x, y, z к сферическим r, θ, φ осуществляется следующим образом [27, рис. 1.8] [29, с. 53, рис. 3.1] [37, 5.2] [40, с. 63, рис. 1.15] [42, с. 83, рис. 2.1.1] [49, с. 57-58, рис. 2.4] [53, с. 23-24] [60, рис. 6.1]:

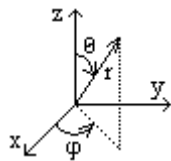


Рис. 52. Сферическая система координат

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & y &= r \sin \theta \sin \varphi & z &= r \cos \theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & \theta &= \arctg \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} & \varphi &= \arctg \frac{y}{x} \end{aligned} \quad (94)$$

Вычислим производные сферических координат по декартовым координатам. Производные координаты r :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi \quad (95)$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \varphi \quad (96)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta \quad (97)$$

Производные координаты θ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{1 + (x^2 + y^2)/z^2} \frac{1}{z} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta} \frac{1}{r \cos \theta} \frac{r \sin \theta \cos \varphi}{r \sin \theta} = \\ &= \cos^2 \theta \frac{1}{r \cos \theta} \cos \varphi = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \quad (98) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \quad (99)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{1 + (x^2 + y^2)/z^2} \left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z^2} \right) = -\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z^2 + x^2 + y^2} = -\frac{r \sin \theta}{r^2} = -\frac{\sin \theta}{r} \quad (100)$$

Производные координаты φ :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{1 + y^2/x^2} \left(-\frac{y}{x^2} \right) = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{r \sin \theta \sin \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \quad (101)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{1 + y^2/x^2} \frac{1}{x} = \cos^2 \varphi \frac{1}{r \sin \theta \cos \varphi} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \quad (102)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad (103)$$

И выразим производные по декартовым координатам через производные по сферическим координатам:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (104)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (105)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (106)$$

Приложение 4. Собственные функции оператора квадрата момента импульса

Момент импульса некоторой материальной точки относительно начала системы координат – векторная величина, равная векторному произведению радиус-вектора точки на её импульс. В частности, момент импульса электрона относительно ядра равен произведению вектора, проведенного от

ядра к электрону, на импульс электрона. Заменяя физические величины соответствующими операторами, получим [40, с. 67] [42, с. 93] [53, 1.15]:

$$\begin{aligned}\mathbf{L} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}] &\Rightarrow \hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] \\ L_x = yp_z - zp_y & \quad L_y = zp_x - xp_z \quad L_z = xp_y - yp_x \\ \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y & \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \\ \mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 & \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\end{aligned}\quad (107)$$

Операторы импульса выражаются следующим образом:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (108)$$

Выразим операторы момента импульса через производные по сферическим координатам, подставив (108) в (107), и в свою очередь, подставив (104), (105) и (106) в (108): [37, 8.2.1] [40, с. 68] [42, с. 94] [50, с. 10]

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(r \sin \theta \sin \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right) = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (109)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left(r \cos \theta \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \sin \theta \cos \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) = i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (110)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left(r \sin \theta \cos \varphi \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \sin \theta \sin \varphi \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (111)\end{aligned}$$

Видно, что операторы момента действуют только на угловые координаты. Далее, выразим оператор квадрата момента импульса [37, 8.2.1] [40, с. 68] [42, с. 94] [50, с. 10] [51, § 26]:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 + \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left(\sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \cos^2 \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \sin^2 \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
+ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Big) &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + (\operatorname{ctg}^2 \theta + 1) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) = \\
&= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \left(\cos \varphi + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \right. \\
&\quad \left. - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \left(-\sin \varphi + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (112)
\end{aligned}$$

Найдем спектр собственных значений и собственных функций этого оператора. Запишем уравнение на собственные значения и собственные функции [37, 8.3] [50, с. 10]:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad (113)$$

Поскольку оператор не содержит смешанных производных и представляет собой сумму операторов, один из которых действует только на θ , а другой только на φ , то его собственную функцию $Y(\theta, \varphi)$ можно представить в виде произведения $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Подставим это произведение в (113) и выполним некоторые преобразования:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Theta(\theta)\Phi(\varphi) = -\frac{L^2}{\hbar^2} \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (114)$$

$$\Phi(\varphi) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta(\theta) + \Theta(\theta) \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = -\frac{L^2}{\hbar^2} \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (115)$$

$$\Phi \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{L^2}{\hbar^2} \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (116)$$

Разделим (116) на $\Phi \cdot \Theta$ и умножим на $\sin^2 \theta$:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{L^2}{\hbar^2} \sin^2 \theta \quad (117)$$

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{L^2}{\hbar^2} \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \quad (118)$$

В левой части уравнения (118) мы получили функцию от θ , в правой части – функцию от φ . Но эти переменные являются независимыми. Изменение одной переменной не должно приводить к изменению другой. Следовательно, мы должны приравнять обе части полученного уравнения

константе. Обозначим её m^2 . Тогда найдем Φ [37, 5.3] [40, с. 64-66] [49, с. 60]:

$$-\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = m^2 \quad \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 \Phi(\varphi) \quad \Phi(\varphi) = \alpha \exp(im\varphi) \quad (119)$$

Далее будем искать Θ [37, 5.4]:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{L^2}{\hbar^2} \sin^2 \theta = m^2 \quad (120)$$

Умножим (120) на Θ и разделим на $\sin^2 \theta$:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} + \frac{L^2}{\hbar^2} \Theta = m^2 \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \quad (121)$$

Обозначим $\xi = \cos \theta$, тогда:

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= 1 - \xi^2 & \operatorname{ctg} \theta &= \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} & \frac{\partial}{\partial \theta} &= \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \xi} = -\sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} &= \left(-\sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \left(-\sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) = \sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) = \\ &= \sqrt{1 - \xi^2} \left(\frac{-\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} \frac{\partial}{\partial \xi} + \sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) = -\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + (1 - \xi^2) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \end{aligned} \quad (122)$$

Подставим (122) в (121), тогда уравнение для Θ принимает вид:

$$-\xi \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + (1 - \xi^2) \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} \sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + \frac{L^2}{\hbar^2} \Theta = m^2 \frac{\Theta}{1 - \xi^2} \quad (123)$$

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - 2\xi \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0 \quad (124)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left((1 - \xi^2) \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0 \quad (125)$$

Обозначим константу $L^2 / \hbar^2 = l(l+1)$, тогда собственные значения оператора квадрата момента импульса $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Подставим в (125), тогда уравнение для Θ принимает вид:

$$\frac{d}{d\xi} \left((1 - \xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0 \quad (126)$$

Решениями данного уравнения являются присоединенные полиномы Лежандра [29, с. 55] [37, 5.4] [40, с. 66] [42, с. 87] [44, с. 328] [50, с. 10] [51, прил. с]:

$$\Theta = P_{l,m}(\xi) = (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(\xi)}{d\xi^{|m|}} \quad (127)$$

Здесь $P_l(\xi)$ - обычный полином Лежандра [50, с. 10, 302] (присоединенный полином переходит в него при $m = 0$):

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} ((\xi^2 - 1)^l) \quad (128)$$

Таким образом

$$\Theta = \frac{1}{2^l l!} (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|+l}}{d\xi^{|m|+l}} ((\xi^2 - 1)^l) \quad (129)$$

Производную можно вычислить, используя рекуррентную формулу:

$$\begin{aligned} \frac{d^{|m|+l}}{d\xi^{|m|+l}} (\xi^b (\xi^2 - 1)^l) &= \frac{d^{|m|+l-1}}{d\xi^{|m|+l-1}} (b \xi^{b-1} (\xi^2 - 1)^l + 2l \xi^{b+1} (\xi^2 - 1)^{l-1}) = \\ &= b \frac{d^{|m|+l-1}}{d\xi^{|m|+l-1}} (\xi^{b-1} (\xi^2 - 1)^l) + 2l \frac{d^{|m|+l-1}}{d\xi^{|m|+l-1}} (\xi^{b+1} (\xi^2 - 1)^{l-1}) \quad (130) \end{aligned}$$

Собственную функцию оператора квадрата момента импульса запишем так:

$$\begin{aligned} Y(\theta, \varphi) &= \Theta \cdot \Phi = \frac{\alpha}{2^l l!} (1 - \xi^2)^{|m|/2} \exp(im\varphi) \frac{d^{|m|+l}}{d\xi^{|m|+l}} ((\xi^2 - 1)^l) = \\ &= \frac{\alpha}{2^l l!} (\sin^{|m|} \theta) \exp(im\varphi) \frac{d^{|m|+l}}{d(\cos \theta)^{|m|+l}} ((\cos^2 \theta - 1)^l) \quad (131) \end{aligned}$$

Применим условие нормировки [40, с. 66]:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \quad (132)$$

Тогда окончательно имеем [40, с. 65] [44, с. 328] [50, с. 10] [51, § 28]:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2^l l!} (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} (\sin^{|m|} \theta) \frac{d^{|m|+l}}{d^{|m|+l}} ((\cos^2 \theta - 1)^l) \exp(im\varphi) \quad (133)$$

Это нормированная шаровая функция переменных θ и φ . Число l называют орбитальным квантовым числом, а m - магнитным квантовым числом [32, с. 43]. Магнитное квантовое число может принимать значения: $m = -l, \dots, 0, \dots, l$, всего $2l+1$ значений. То есть, уравнение для Θ имеет $2l+1$ различных решений при данном l .

Приложение 5. Водородоподобный атом

Рассмотрим электрон в поле ядра водородоподобного атома. Поместим ядро в начало сферической системы координат. Поле ядра кулоновское, сферически симметричное. Потенциал зависит от радиальной переменной и не зависит от угловых переменных¹²:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (134)$$

Но поскольку электрон, в общем случае, обладает механическим и магнитным моментами, его волновая функция зависит и от угловых переменных. Волновую функцию электрона представим как произведение радиальной составляющей на угловую [21, с. 50] [27, с. 31] [29, с. 54] [32, с. 43] [37, 5.2] [40, с. 65] [42, с. 85] [52, с. 28] [60, с. 248]:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (135)$$

Запишем уравнение Шредингера [32, с. 42-43] [37, 5.1] [40, с. 62] [45, с. 23] [50, с. 9]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{где} \quad \hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r) = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{Ze^2}{r}\right) \quad (136)$$

Здесь $\hat{H}$ – гамильтониан системы, E – энергия, m – масса электрона, e – заряд электрона, Z – заряд ядра в элементарных зарядах. В сферической системе координат, лапласиан имеет вид [37, 5.2] [40, с. 64]:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \quad (137)$$

Тогда гамильтониан [45, с. 24]:

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{mr} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{2mr^2} \hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{Ze^2}{r}\right) = \frac{1}{2mr^2} \hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{r} \quad (138)$$

Гамильтониан состоит из двух слагаемых, одно из которых действует только на угловую составляющую волновой функции, а другое действует только на

¹² В этом приложении мы используем систему СГСЕ, в отличие, например, от раздела 1.2, где использовалась система СИ. Это допустимо, т.к. подраздел 1.3.1, который ссылается на данное приложение, использует лишь факт расщепления уровней энергии электрона на подуровни.

радиальную. Уравнение Шредингера, с учетом принятого вида волновой функции, будет иметь вид [45, с. 25]:

$$\frac{1}{2mr^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi \quad (139)$$

$$\frac{R(r)}{2mr^2} \hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \varphi) - \frac{\hbar^2}{2m} Y(\theta, \varphi) \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{r} R(r) Y(\theta, \varphi) = ER(r) Y(\theta, \varphi) \quad (140)$$

Шаровая функция является собственной функцией оператора квадрата момента импульса, а его собственные значения $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, тогда запишем:

$$\frac{R(r)}{2mr^2} \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \varphi) - \frac{\hbar^2}{2m} Y(\theta, \varphi) \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{r} R(r) Y(\theta, \varphi) = ER(r) Y(\theta, \varphi) \quad (141)$$

Теперь можно сократить на угловую составляющую волновой функции (шаровую функцию), и мы получим уравнение для радиальной составляющей [32, с. 43] [37, 5.5]:

$$\frac{R}{2mr^2} \hbar^2 l(l+1) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{r} R = ER \quad (142)$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0 \quad (143)$$

Введем замену:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\hbar^2}{Zme^2} & n &= \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{m}{2E}} & E &= -Z^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -Z \frac{e^2}{2an^2} \\ \rho &= \frac{2r}{an} & r &= an \frac{\rho}{2} & \frac{d}{dr} &= \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = \frac{2}{an} \frac{d}{d\rho} & \frac{d^2}{dr^2} &= \frac{4}{a^2 n^2} \frac{d^2}{d\rho^2} \end{aligned} \quad (144)$$

Подставим (144) в (143), тогда:

$$\frac{4}{a^2 n^2} \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{4}{an\rho} \frac{2}{an} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{4mZe^2}{\hbar^2 an\rho} - \frac{2m}{\hbar^2} Z \frac{e^2}{2an^2} - \frac{4l(l+1)}{a^2 n^2 \rho^2} \right) R = 0 \quad (145)$$

$$\frac{4}{a^2 n^2} \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{8}{a^2 n^2 \rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{4}{a^2 n\rho} - \frac{1}{a^2 n^2} - \frac{4l(l+1)}{a^2 n^2 \rho^2} \right) R = 0 \quad (146)$$

Умножим (146) на $a^2 n^2$ и разделим на 4:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0 \quad (147)$$

При $\rho \rightarrow \infty$, уравнение (147) принимает вид $R'' - R/4 = 0$, решения которого $\exp(\pm \rho/2)$, но требованию нормировки удовлетворяет только $\exp(-\rho/2)$. То есть [48, с. 84] [50, с. 11]:

$$R(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \exp(-\rho/2) \quad (148)$$

Представим радиальную составляющую волновой функции в виде:

$$R(\rho) = \rho^l \exp(-\rho/2) \cdot \omega(\rho) \quad (149)$$

Тогда её производные

$$\frac{dR}{d\rho} = \left(l\rho^{l-1}\omega - \frac{\rho^l\omega}{2} + \rho^l \frac{d\omega}{d\rho} \right) \exp(-\rho/2) \quad (150)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2R}{d\rho^2} &= \left(l(l-1)\rho^{l-2}\omega + l\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} - \frac{l\rho^{l-1}\omega}{2} - \frac{\rho^l}{2} \frac{d\omega}{d\rho} + l\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} + \rho^l \frac{d^2\omega}{d\rho^2} \right) \exp(-\rho/2) - \\ &\quad - \left(\frac{l\rho^{l-1}\omega}{2} - \frac{\rho^l\omega}{4} + \frac{\rho^l}{2} \frac{d\omega}{d\rho} \right) \exp(-\rho/2) = \\ &= \left(l(l-1)\rho^{l-2}\omega + 2l\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} - l\rho^{l-1}\omega - \rho^l \frac{d\omega}{d\rho} + \rho^l \frac{d^2\omega}{d\rho^2} + \frac{\rho^l\omega}{4} \right) \exp(-\rho/2) \quad (151) \end{aligned}$$

Подставив (150) и (151) в (147), получим уравнение для ω :

$$\begin{aligned} &\left(l(l-1)\rho^{l-2}\omega + 2l\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} - l\rho^{l-1}\omega - \rho^l \frac{d\omega}{d\rho} + \rho^l \frac{d^2\omega}{d\rho^2} + \frac{\rho^l\omega}{4} \right) \exp(-\rho/2) + \\ &+ \frac{2}{\rho} \left(l\rho^{l-1}\omega - \frac{\rho^l\omega}{2} + \rho^l \frac{d\omega}{d\rho} \right) \exp(-\rho/2) + \left(\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \rho^l \exp(-\rho/2) \omega = 0 \quad (152) \end{aligned}$$

Сократим экспоненты, раскроем скобки:

$$\begin{aligned} &l(l-1)\rho^{l-2}\omega + 2l\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} - l\rho^{l-1}\omega - \rho^l \frac{d\omega}{d\rho} + \rho^l \frac{d^2\omega}{d\rho^2} + \frac{\rho^l\omega}{4} + \\ &+ 2l\rho^{l-2}\omega - \rho^{l-1}\omega + 2\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} + n\rho^{l-1}\omega - \frac{\rho^l\omega}{4} - l(l+1)\rho^{l-2}\omega = 0 \quad (153) \end{aligned}$$

Сгруппируем подобные слагаемые:

$$2(l+1)\rho^{l-1} \frac{d\omega}{d\rho} + (n-l-1)\rho^{l-1}\omega - \rho^l \frac{d\omega}{d\rho} + \rho^l \frac{d^2\omega}{d\rho^2} = 0 \quad (154)$$

Разделим на ρ^{l-1} и сгруппируем слагаемые при различных производных ω :

$$\rho \frac{d^2\omega}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{d\omega}{d\rho} + (n-l-1)\omega = 0 \quad (155)$$

Обозначим $\lambda = 2l+2$ и $\nu = n-l-1$, тогда

$$\rho \frac{d^2\omega}{d\rho^2} + (\lambda - \rho) \frac{d\omega}{d\rho} + \nu\omega = 0 \quad (156)$$

Это вырожденное гипергеометрическое уравнение [50, с. 304-305] [51, прил. d]. Его решением (при целом $\nu \geq 0$) является полином Лагерра [37, 5.5]:

$$\omega(\rho) = 1 + \sum_{i=0}^{\nu} \frac{(0-\nu)(1-\nu)\dots(i-\nu)}{(0+\lambda)(1+\lambda)\dots(i+\lambda)} \frac{\rho^{i+1}}{(i+1)!} = L_{n,l}(\rho) \quad (157)$$

Следовательно, радиальная составляющая волновой функции будет равна

$$R(\rho) = \rho^l \exp(-\rho/2) L_{n,l}(\rho) \quad (158)$$

Проведем обратную замену:

$$R(r) = \left(\frac{2r}{a n}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{a n}\right) \cdot L_{n,l}\left(\frac{2r}{a n}\right) \quad (159)$$

Число n – главное квантовое число, оно определяет энергию системы. Оставим его в выражении. Уровни энергии вырождены по l и по m . Орбитальное квантовое число может меняться $l = 0, \dots, n-1$ (всего n значений). В свою очередь, магнитное квантовое число $m = -l, \dots, 0, \dots, l$, то есть, может принимать $2l+1$ значений [27, с. 27-30] [55, с. 73-81] [62, с. 29] [67, с. 310]. В итоге, кратность вырождения некоторого уровня энергии [21, с. 53] [40, с. 75] [48, с. 85-86] [50, с. 12]

$$q_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (160)$$

С учетом спина электрона, $q_n = 2n^2$, поскольку при одном и том же наборе чисел n , l , m , спин может принимать два значения: $s = \pm 1/2$.

Вернемся к выражению для радиальной составляющей волновой функции, (159). Распишем a :

$$R(r) = \left(2 \frac{Zme^2}{\hbar^2} \frac{r}{n}\right)^l \exp\left(-\frac{Zme^2}{\hbar^2} \frac{r}{n}\right) \cdot L_{n,l}\left(2 \frac{Zme^2}{\hbar^2} \frac{r}{n}\right) \quad (161)$$

На волновую функцию накладывается условие нормировки:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty |\psi|^2 dV = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty |Y(\theta, \varphi)|^2 R^2(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1 \quad (162)$$

Поскольку угловая часть берется в нормированном виде, остается выражение для нормировки радиальной части волновой функции [40, с. 65]:

$$\int_0^\infty R^2(r) r^2 dr = 1 \quad (163)$$

Окончательно имеем [32, с. 228] [37, 5.5] [50, с. 12]:

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{Zme^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \left(2 \frac{Zme^2}{\hbar^2} \frac{r}{n} \right)^l \exp \left(- \frac{Zme^2}{\hbar^2} \frac{r}{n} \right) \cdot L_{n,l} \left(2 \frac{Zme^2}{\hbar^2} \frac{r}{n} \right) \quad (164)$$

Напомним, что $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$; угловая составляющая (шаровая функция) введена в приложении 4.

Приложение 6. Вывод значения тетраэдрического угла

Нетрудно сообразить, что поскольку у куба равны между собой диагонали каждой грани (т.к. равны друг другу сами грани), то если выбрать четыре из них так, чтобы они образовывали тетраэдр, то этот тетраэдр будет правильным, рис. 53.

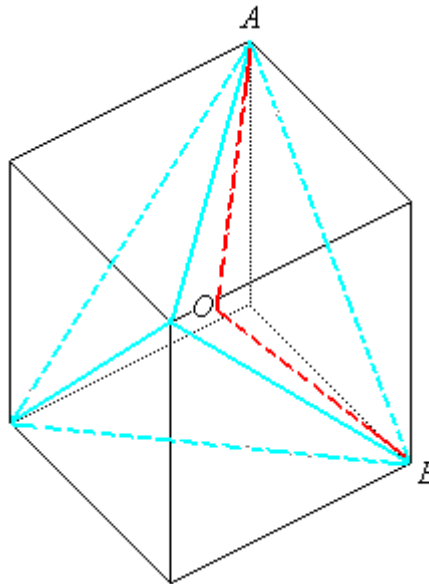


Рис. 53. К выводу значения тетраэдрического угла

Пусть ребро куба равно 1, тогда диагональ грани (она же – длина ребра тетраэдра) будет равна $\sqrt{2}$. Центр описанной вокруг тетраэдра (или куба) сферы будет лежать на пересечении пространственных диагоналей куба. Длина пространственной диагонали будет составлять $\sqrt{3}$. Нас интересует угол между прямыми, проведенными из центра описанной сферы к двум различным вершинам тетраэдра, т.е., $\angle AOB$. Отрезки OA и OB лежат на пространственных диагоналях куба, $OA = OB = \sqrt{3}/2$. Отрезок AB является диагональю грани куба, $AB = \sqrt{2}$. По теореме косинусов имеем:

$$AB^2 = OA^2 + OB^2 - 2 \cdot OA \cdot OB \cdot \cos(\angle AOB) \quad (165)$$

Подставив значения, получим:

$$2 = 3/4 + 3/4 - 2 \cdot (3/4) \cdot \cos(\angle AOB) \Rightarrow \cos(\angle AOB) = -1/3 \quad (166)$$

$$\angle AOB = \arccos(-1/3) \cong 109.47 \text{ градуса} \quad (167)$$

Приложение 7. Функция атомного рассеяния

Рассмотрим рассеяние одним электроном. Механизм следующий: электрон, находящийся в переменном электрическом поле падающей волны, совершает колебательные движения, в результате чего сам излучает электромагнитную волну, частота которой равна частоте падающей волны, рис. 54. Интенсивность рассеянной волны можно определить по формуле:

$$I_e = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (168)$$

Где I_0 - интенсивность падающей волны, m - масса электрона. Предполагается, что падающая волна движется вдоль оси x , и поляризована вдоль оси z , поэтому электрон тоже колеблется вдоль оси z (см. рис. 54). M – точка наблюдения; вектор R (соединяющий электрон с точкой наблюдения) образует с осями x и z углы 2θ и φ соответственно.

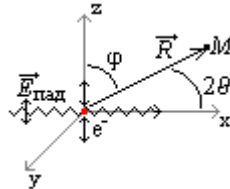


Рис. 54. Рассеяние электромагнитной волны электроном

Выведем формулу (168). $E_{\text{пад}} = E_{\text{max}} \exp(i\omega t)$ - вектор падающей волны (ω - частота); $m \frac{d^2 z}{dt^2} = |e| \cdot E_{\text{пад}}$ - уравнение движения электрона в поле падающей волны (предполагается, что он не связан с ядром); $p = ez$ - электрический момент «диполя», которым является колеблющийся электрон. Диполь создает электромагнитную волну, напряженность которой в точке M равна

$$E_e = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \cdot \frac{\sin \varphi}{R} = \frac{1}{c^2} \cdot |e| \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} \cdot \frac{\sin \varphi}{R} = \frac{1}{c^2} \cdot |e| \cdot \frac{|e| E_{\text{пад}}}{m} \cdot \frac{\sin \varphi}{R} = \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\sin \varphi}{R} E_{\text{пад}} \quad (169)$$

Интенсивность рассеянной волны найдем через вектор Умова-Пойтинга, учтя, что электрическая и магнитная напряженности равны по модулю.

$$I_e = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{S}| = \frac{c}{8\pi} |[\mathbf{E}_e \times \mathbf{H}_e]| \quad (170)$$

$$|\mathbf{E}_e| = |\mathbf{H}_e| = \left| \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\sin \varphi}{R} \mathbf{E}_{\text{пад}} \right| \quad (171)$$

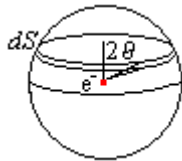
$$I_e = \frac{c}{8\pi} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} E_{\text{пад}}^2 \quad (172)$$

Здесь можно выделить $(c/8\pi)E_{\text{пад}}^2 = I_0$ - интенсивность падающей волны. Что же касается интенсивности рассеянной волны, то пока мы получили только её некоторое мгновенное значение, поскольку угол φ не постоянен.

$$I_e^{(m)} = \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 I_0 \frac{\sin^2 \varphi^{(m)}}{R^2} \quad (173)$$

Вектор поляризации падающей волны может иметь произвольное направление. Усреднение сводится к тому, что $\langle \sin^2 \varphi \rangle = (1 + \cos^2(2\theta))/2$, откуда получаем формулу (168). Множитель $(1 + \cos^2(2\theta))/2$ называется поляризационным фактором.

Формула (168) показывает, какая интенсивность будет рассеиваться под углом 2θ . Если проинтегрировать её всем направлениям, мы найдем полную мощность рассеянной волны:



$$W_e = \int I_e dS = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int \frac{(1 + \cos^2(2\theta))/2}{R^2} dS \quad (174)$$

Рис. 55. Сфера интегрирования

Поскольку элемент площади сферы $dS = 2\pi R^2 \sin(2\theta) d(2\theta)$, то

$$W_e = I_0 \pi \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \sin(2\theta) d(2\theta) = I_0 \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \quad (175)$$

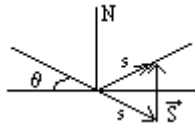
Амплитуда рассеянной под углом 2θ волны равна E_e . Если на месте электрона находится многоэлектронный атом, амплитуда рассеянной им волны под этим же углом равна E_a . Функцией атомного рассеяния называется отношение

$$f(2\theta) = E_a / E_e \quad (176)$$

Она может быть комплексной величиной (что указывает на изменение фазы при рассеянии). Отношение соответствующих интенсивностей называется форм-фактором.

$$I_a / I_e = |f(2\theta)|^2 \quad (177)$$

Вместо $f(2\theta)$ можно записать $f(\mathbf{k})$, где $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{S}$ - дифракционный вектор - разница между векторами падающей и рассеянной волн. Используется нормировка:



$$|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow |\mathbf{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (178)$$

Рис. 56. К определению дифракционного вектора

Если электрон находится в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$, то разность фаз волн, рассеянной им и электроном, находящимся в начале координат, будет равна $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. За E_e обозначим амплитуду волны, рассеянной электроном, находящимся в начале координат. Найдем функцию атомного рассеяния исходя из функции распределения электронной плотности атома. В начало координат поместим ядро. Функцию распределения электронной плотности обозначим $\rho(\mathbf{r})$. Тогда участок dV , заряд которого $\rho(\mathbf{r})dV$, дает рассеивающую волну с амплитудой $E_e \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})dV$. Проинтегрировав по объему, получим:

$$E_a = \int E_e \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) dV \quad (179)$$

Отсюда

$$f(\mathbf{k}) = \frac{E_a}{E_e} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) dV \quad (180)$$

В том случае, если $\rho(\mathbf{r})$ радиально симметрична [27, с. 33], имеем [95]:

$$f(k) = \int \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dV = \int \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi \cdot r^2 dr = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \rho(r) r \sin(kr) dr \quad (181)$$

Где k - модуль дифракционного вектора. Итак, на основании информации о радиально симметричной (усредненной по углам) функции распределения

электронной плотности $\rho(r)$ для различных атомов, которую можно получить с официального сайта ABINIT, утилита *conform.exe* по данной формуле строит функции атомного рассеяния. Модуль дифракционного вектора изменяется от 0.1 до 10 обратных ангстрем, с шагом $0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

Литература

- [1]: Химическая информационная сеть ChemNet: URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/papers/nemuch.html>
- [2]: Официальный сайт G-global: URL: <http://www.group-global.org/ru/node/15256>
- [3]: Литвак М.М. Компьютер как инструмент исследования при изучении химии и смежных дисциплин // Научные ведомости. Изд-во БелГУ, 2014. - Вып. 21. № 6(177). - С. 230-237.
- [4]: Portnyagin A.S., Bratskaya S.Yu., Pestov A.V., Voit A.V. Binding Ni(II) ions to chitosan and its N-heterocyclic derivatives: Density functional theory investigation // Computational and Theoretical Chemistry. Publisher: Elsevier, 2015. - 1069. - P. 4-10.
- [5]: Lukomska M., Rybarczyk-Pirek A.J., Jablonski M., Palusiak M. The nature of NO-bonding in N-oxide group // Physical Chemistry Chemical Physics. Publisher: Royal Society of Chemistry, 2015. - 17. - P. 16375-16387.
- [6]: Szemik-Hojniak A., Deperasinska I., Jerzykiewicz L., Sobota P., Hojniak M., Puszko A., Haraszkiewicz N., Zwan G., Jacques P. Crystal Structure, Spectroscopic, and Theoretical Investigations of Excited-State Proton Transfer in the Doubly Hydrogen-Bonded Dimer of 2-Butylamino-6-methyl-4-nitropyridine N-Oxide // Journal of Physical Chemistry, A. Publisher: American Chemical Society, 2006. - Vol. 110. № 37. - P. 10690-10698.
- [7]: Ивашевская С.Н. Исследование гетероароматических N-оксидов и их молекулярных комплексов методами порошкового рентгеноструктурного анализа. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2002. - 18 с.
- [8]: Reddy L.S., Babu N.J., Nangia A. Carboxamide-pyridine N-oxide heterosynthon for crystal engineering and pharmaceutical cocrystals // Chemical Communications. Publisher: Royal Society of Chemistry, 2006. - P. 1369 - 1371.
- [9]: Zhang X.-M., Gao w., Liu J.-P., Gao E.-Q. Mixed-bridging manganese(II) and copper(II) complexes with azide and pyridylbenzoate N-oxide: Structures and

magnetic properties // *Inorganica Chimica Acta*. Publisher: Elsevier, 2012. - 392. - P. 311-316.

[10]: Guan X., Zhang K., Huang F., Bazan G.C., Cao Y. Amino N-Oxide Functionalized Conjugated Polymers and their Amino-Functionalized Precursors: New Cathode Interlayers for High-Performance Optoelectronic Devices // *Advanced Functional Materials*. Publisher: Wiley-VCH, 2012.

[11]: Inamoto K., Araki Y., Kikkawa S., Yonemoto M., Tanaka Y., Kondo Y. Organocatalytic functionalization of heteroaromatic N-oxides with C-nucleophiles using in situ generated onium amide bases // *Organic & Biomolecular Chemistry*. Publisher: Royal Society of Chemistry, 2013. - 11(27).

[12]: Atkinson S.J., Loadman P.M., Sutton C., Patterson L.H., Clench M.R. Examination of the distribution of the bioreductive drug AQ4N and its active metabolite AQ4 in solid tumours by imaging matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. Publisher: John Wiley & Sons, 2007. - 21. - P. 1271-1276.

[13]: Андреев В.П. Молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов и ацетиленовых аминов с π -акцепторами как модель исследования нуклеофильности и основности соединений с пространственно доступными реакционными центрами. Автореф. дисс. ... д-ра. хим. наук. М., 2007. - 43 с.

[14]: Draga M. Influence of new physiologically active substances of natural origin on nitrogen metabolism of winter wheat // *Агроэкологический журнал*. Изд-во Института агрогеологии и природоконструирования НААН Украины, 2013. - №. 4. - P. 91-95.

[15]: Kondo Y. C–H Functionalization of Heteroaromatic N-Oxides // *Topics in Heterocyclic Chemistry*. Springer International Publishing Switzerland, 2013.

[16]: Szemik-Hojniak A., Deperasinska I., Oberda K., Nizhnik Y.P. A novel complex of zinc tetraphenylporphyrin with two dioxane molecules in a rare attachment. Crystal structure, spectroscopy and theoretical calculations // *Polyhedron*. Publisher: Elsevier, 2013. 51, P. 61.

- [17]: Конформационный анализ // Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2 / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Советская энциклопедия, 1990. - С. 457-462.
- [18]: Стереохимия: Учебное пособие для вузов / В.М. Потапов. - М.: Химия, 1988. - 464 с.
- [19]: Органическая химия: Учебник / И.И. Грандберг - М.: Дрофа, 2001. - 672 с.
- [20]: Черникова Н.Ю. О сравнении конформаций молекул // Вестник Томского государственного университета. Изд-во ТГУ, 2011. - Т. 16. Вып. 2. - С. 573-574.
- [21]: Основы компьютерного моделирования наносистем: Учебное пособие / И.М. Ибрагимов, А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров. - СПб.: Лань, 2010. - 384 с.
- [22]: Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов / Дж. Бернштейн; [пер. с англ. К.Ю. Супоницкого, И.В. Глухова, И.В. Федянина и др.; под ред. М.Ю. Антипина, Т.В. Тимофеевой]; Международный союз кристаллографии. - М.: Наука, 2007. - 500 с.
- [23]: F.A. Carey, R.J. Sundberg Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms. - New York: Kluwer Academic/Premium Publishers, 2000. - 823 p.
- [24]: Органическая химия: Учебник / Ю.С. Шабаров. - СПб.: Лань, 2011. - 848 с.
- [25]: Органическая химия: Учебник в 2-х частях, Ч.2 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин - М.: Издательство московского университета, 1999. - 624 с.
- [26]: Элементы квантовой теории строения и свойств молекул: Учебное пособие / Л.А. Грибов - Долгопрудный, Издательский Дом "Интеллект", 2010. - 312 с.
- [27]: Неорганическая химия: Учебник в 2-х томах, Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс [пер. с англ. А.И. Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм, под ред. В.П. Зломанова]. - М.: Мир, 2009. - 679 с.

- [28]: Основы стереохимии: Учебное пособие. / Э. Илиел. [пер. с англ. В.М. Демьянович под ред. В.М. Потапова] - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 120 с.
- [29]: Основы молекулярной спектроскопии: Учебное пособие / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина. - М., Мир, 2008. - 398 с.
- [30]: М.А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия. - М.: Эдиториал УРСС, 2001. - 896 с.
- [31]: Квантовая механика: Учебник / А.С. Давыдов. - М., Наука, 1973. - 704 с.
- [32]: Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. - Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. - 256 с.
- [33]: Бураков Н.И., Каниболоцкий А.Л., Осиченко Г.Ю., Михайлов В.А., Савелова В.А., Кузьминин В.В. Reaction of N,N-Dialkylcarboxamides with Halogens // Журнал органической химии. Наука/Interperiodica, 2001. - Т. 37. Вып. 9. - С. 1210-1219.
- [34]: Физика твердого тела для инженеров: Учебное пособие / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко. - М., Техносфера, 2007. - 520 с.
- [35]: Capelle K. A bird's eye view of desity-functional theory. - Sao Paulo: Departamento de Quimica e Fisica Molecular Instituto de Quimica de Sao Carlos Universidade de Sao Paulo, 2006. - 69 p.
- [36]: Koch W., Holthausen M. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. - Weinheim: Wiley VCH, 2001. - 293 p.
- [37]: Квантовая механика и квантовая химия: Конспект лекций / С.Л. Хурсан. - Уфа: ЧП Раянов, 2005. - 164 с.
- [38]: Введение в теорию функционала плотности: Учебно-методическое пособие / А.М. Сатанин. - Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2009. - 64 с.
- [39]: Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1: Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности. Учебно-методические материалы / С.К. Игнатов. - Нижний

Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2006. - 82 с.

[40]: Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Учебное пособие / В.Г. Цирельсон. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 496 с.

[41]: Квантово-химические методы расчета молекул: Конспект лекций / В.Г. Цирельсон, М.Ф. Бобров. - М.: Изд-во Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, 2004. - 40 с.

[42]: Квантовая механика и квантовая химия: Учебник / Н.Ф. Степанов. - М.: Мир, Изд-во Московского университета, 2009. - 519 с.

[43]: С.Я. Уманский Теория элементарных химических реакций - Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2009. - 408 с.

[44]: И.Г. Каплан Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы [пер. с англ. Д.С. Безрукова, И.Г. Рябинкина, под ред. Н.Ф. Степанова] - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 394 с.

[45]: M.J.S. Dewar The molecular orbital theory of organic chemistry - New York: McGraw Hill Book Company, 1969. - 484 p.

[46]: Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. - 200 с.

[47]: М. Рит Наноконструирование в науке и технике [пер. с англ. Э.М. Эпштейна] - Ижевск: Изд-во Удмурдского государственного университета, 2005. - 155 с.

[48]: Квантовая теория: Конспект лекций / Б.И. Кочелаев. - Казань: Изд-во Казанского университета, 2013. - 222 с.

[49]: М.К. Дей, Дж. Селбин Теоретическая неорганическая химия [пер. с англ. Р.А. Лидина, А.С. Селивановой, К.Е. Ивановой под ред. К.В. Астахова] - М.: Химия, 1971. - 416 с.

- [50]: Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н., Теория атома. Строение электронных оболочек. - М.: Наука, 1986. - 328 с.
- [51]: Квантовая механика, нерелятивистская теория: Учебник / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М., ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 800 с.
- [52]: И.С. Дмитриев, С.Г. Семенов Квантовая химия - ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи - М.: Атомиздат, 1980. - 160 с.
- [53]: Холанд А. Молекулы и модели: Молекулярная структура соединений элементов главных групп [пер. с англ. Г.В. Гиричева и Н.И. Гиричевой] - М.: УРСС: КРАСАНД, 2011. - 384 с.
- [54]: Заводинский В.Г., Гниденко А.А. Квантово-механические методы исследования наноразмерных систем - Хабаровск, 2013. - 49 с.
- [55]: Общая химия: Учебное пособие / Н.Л. Глинка. - Ленинград: Химия, 1983. - 704 с.
- [56]: Официальный сайт института физики имени Киренского: URL: http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/Chapter_1_2.htm
- [57]: Кон В. Электронная структура вещества - волновые функции и функционалы плотности: Нобелевская лекция // Успехи физических наук. Изд-во Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, 2002. - № 3 (Т. 172). - С. 336-348.
- [58]: Моделирование наноструктур на основе применения программных пакетов CRYSTAL и ABINIT: Учебное пособие. - Екатеринбург: Изд-во Уральского государственного университета, 2008. - 48 с.
- [59]: Официальный сайт программного пакета Molpro: URL: <http://www.molpro.net/info/2012.1/doc/manual/node193.html>
- [60]: И. Хагиттаи, М. Хагиттаи Симметрия глазами химика [пер. с англ. В.С. Мاستрюкова] - М.: Мир, 1989. - 496 с.
- [61]: Квантовая теория молекулярных систем. Единый подход: Учебное пособие / Д. Кук [пер. с англ. Б.К. Новосадова] - Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2012. - 256 с.

- [62]: Органическая химия: Учебник / А.М. Ким - Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2002. - 971 с.
- [63]: Нанотехнологии: Учебное пособие / Ч. Пул, Ф. Оуэнс [пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина] - М.: Техносфера, 2004. - 327 с.
- [64]: Беленков Е.А., Грешняков В.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Физика твердого тела. Наука, 2013. - Т. 55. вып. 8. - С. 1640-1650.
- [65]: Alabugin I.V., Bresch S., Gomes G.P. Orbital hybridization: a key electronic factor in control of structure and reactivity // Journal of Physical Organic Chemistry. Publisher: John Wiley & Sons, 2014. - Vol. 28. Issue 2. - P. 147-162.
- [66]: Основы органической химии: Учебник в 2-х частях, Ч. 2 / Дж. Робертс, М. Касерио [пер. с англ. Ю.Г. Бунделя под ред. А.Н. Несмеянова] - М.: Мир, 1978. - 888 с.
- [67]: Мюллер У. Структурная неорганическая химия [пер. с англ. А.М. Самойлова, Е.С. Рембезы под ред. А.М. Ховина] - Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2010. - 352 с.
- [68]: Андреев В.П., Нижник Я.П. Реакция N-оксида 4-нитрохинолина с хлоридом алюминия // Журнал органической химии. Наука/Interperiodica, 2001. - Т. 37. Вып. 1. - С. 148 - 150.
- [69]: Андреев В.П., Рыжаков А.В. Активация ν -акцепторами реакций нуклеофильного замещения в N-оксиде 4-нитрохинолина // Химия гетероциклических соединений. Изд-во Латвийского института органического синтеза, 1999. - № 11. - С. 1443 - 1461.
- [70]: Рыжаков А.В., Вапиров В.В., Родина Л.Л. Молекулярные комплексы как промежуточные продукты в реакциях нуклеофильного замещения в ряду ароматических гетероциклов // Журнал органической химии. Наука/Interperiodica, 1991. - Т. 27. Вып. 5. - С. 955 - 959.
- [71]: Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Активация тетрацианоэтиленом реакций нуклеофильного замещения в гетероароматическом ряду // Журнал

органической химии. Наука/Interperiodica, 1994. - Т. 30. Вып. 9. - С. 1417 - 1420.

[72]: Андреев В.П., Рыжаков А.В., Калистратова Е.Г. Новый способ получения гидрогалогенидов N-оксидов 4-галогенохинолинов из N-оксида 4-нитрохинолина // Химия гетероциклических соединений. Изд-во Латвийского института органического синтеза, 1996. - № 4. - С. 516 - 518.

[73]: Нижник Я.П. Молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов с ν -акцепторами. Дисс. ... канд. хим. наук. Петрозаводск, 2004. - 195 с.

[74]: Андреев В.П., Вапиров В.В., Нижник Я.П., Алешина Л.А., Семенова Т.А. Изменение гибридизации атома кислорода группы N-O при комплексообразовании N-оксидов пиридинов и хинолинов с ν -акцепторами // Журнал Общей Химии. Изд-во Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, 2008. - Т. 78. Вып. 5. - С. 830 - 840.

[75]: Романов В.В., Нижник Я.П., Фофанов А.Д. Конформационный анализ катионов основных солей гетероароматических N-оксидов // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: Сборник статей VI Всероссийской молодежной школы-конференции. Иваново: Изд-во Ивановского государственного химико-технологического университета, 2013. - С. 298-303.

[76]: Романов В.В., Нижник Я.П., Фофанов А.Д. Конформационный и структурный анализ трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода // Журнал структурной химии. Изд-во Сибирского отделения Российской академии наук, 2015. - № 2. - С. 381 - 386.

[77]: Ochiai E. Aromatic Amine Oxides. - Amsterdam: Elsevier, 1967. - 444 p.

[78]: Katritzky A.R., Lagowski J.M. Chemistry of the Heterocyclic N-oxides. - London: N.Y.: Acad. Press, 1971. - 587 p.

[79]: Albini A., Pietra S. Heterocyclic N-Oxides. - Boca Raton, Ann Arbor, Boston: CRC Press, 1991. - 312 p.

- [80]: Официальный сайт программного пакета ABINIT: URL: <http://www.abinit.org>
- [81]: Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория [пер. с англ. Е.С. Апостоловой, М.Ф. Боброва, К.Ю. Супоницкого, К.А. Лысенко, И.И. Воронцова, под ред. М.Ю. Антипина и В.Г. Цирельсона]. - М.: Мир, 2001. - 532 с.
- [82]: URL: http://www.abinit.org/downloads/psp-links/lda_tm
- [83]: URL: http://www.abinit.org/downloads/psp-links/lda_gth
- [84]: URL: <http://www.abinit.org/downloads/psp-links/hgh>
- [85]: Официальный сайт Assembla: URL: <https://www.assembla.com/spaces/3ds/start>
- [86]: Официальный сайт HyperChem: URL: <http://www.hyper.com>
- [87]: URL: <http://www.studmed.ru/docs/document7974/acd-chemsketch-ver12>
- [88]: Официальный сайт Израильского технологического института: URL: http://technion.net/~katrin/f0_CromerMann.txt
- [89]: S.E. King, N.J. Ashcroft International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. - London: Kluwer Academic Publishers, 2004. - 731 p.
- [90]: Официальный сайт Кембриджской структурной базы данных: URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>
- [91]: D.W. Penfold, M.H. Dacombe, S.E. Barnes, N.J. Ashcroft International Tables for Crystallography. Volume A: Space-Group Symmetry. - London: Springer, 2005. - 911 p.
- [92]: N.J. Ashcroft, S.E. Barnes International Tables for Crystallography. Volume A1: Symmetry Relations Between Space Groups. - London: Kluwer Academic Publishers, 2004. - 731 p.
- [93]: URL: <http://jenyay.net/Programming/Bmp>
- [94]: URL: http://www.abinit.org/downloads/all_core_electron
- [95]: Физика и применение рентгеновских лучей: Учебное пособие / Л.А. Алешина, О.Н. Шиврин. - Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2001. - 116 с.

- [96]: Cortes-Guzman F., Cuevas G., Martin-Pendas A., Hernandez-Trujillo J. The Rotational Barrier of Ethane and Some of its Hexasubstituted Derivatives in Terms of the Forces acting on the Electron Distribution // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Publisher: Royal Society of Chemistry, 2010.
- [97]: Романов В.В., Нижник Я.П. Исследование конформационного полиморфизма N-оксида 4-нитрохинолина методом Ab Initio // Тезисы докладов XVI симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. - Иваново: Изд-во Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2012. - С. 98.
- [98]: Nizhnik Y.P., Lu J., Rosokha S.V., Kochi J.K. Lewis acid effects on donor-acceptor associations and redox reactions: ternary complexes of heteroaromatic N-oxides with boron trifluoride and organic donors // *New Journal of Chemistry*, 2009. – 33. – P. 2317-2325.
- [99]: Nizhnik Y.P., Lu J., Rosokha S.V., Kochi J.K. Trimorphism of a model carcinogen 4-nitroquinoline-N-oxide // *CrystEngComm*. Publisher: Royal Society of Chemistry, 2009. - № 11. - P. 2400-2406.
- [100]: Andreev V.P. The effect of electronic factors on the reactivity of heteroaromatic N-oxides // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2010. - Vol. 46. № 2. - P. 184-195.
- [101]: Andreev V.P., Tafeenko V.A., Ivashevskaya S.N. Molecular Complexes of Heteroaromatic N-Oxides with Boron Trifluoride // *Russian Journal of General Chemistry*. Изд-во Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, 2013. - Vol. 84. № 2. - P. 255-258.
- [102]: Андреев В.П., Нижник Я.П. Исследование комплексообразования N-оксидов пиридинов и хинолинов с трифторидом бора методом протонного магнитного резонанса // *Координационная химия. МАИК «Наука/Interperiodica»*, 2007. - Т. 33. № 9. - С. 703 - 708.
- [103]: Романов В.В., Нижник Я.П., Фофанов А.Д. Конформационный анализ катионов семисолей гетероароматических N-оксидов // *Ученые записки*

Петрозаводского государственного университета. Серия: естественные и технические науки. Изд-во ПетрГУ, 2014. - № 8, том 1. - С. 104 - 107.

[104]: Oberda K., Deperasinska I., Nizhnik Y., Jerzykiewicz L., Szemik-Hojniak A. Photoinduced electron transfer in pentacoordinated complex of zinc tetraphenylporphyrin and isoquinoline N-oxide. Crystal structure, spectroscopy and DFT studies // *Polyhedron*. Publisher: Elsevier, 2011. 30, P. 2391–2399.

[105]: Hussain M.S., Schlemper E.O. Crystal structure of hydrogenbis(pyridine N-oxide) tetrachloroaurate(III), revealing a short hydrogen bond // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. Publisher: Chemical Society, 1982. P. 751-755.

[106]: Speakman J. C., Muir K. W. // *Croatica Chemica Acta*, 1982, Vol. 55, P. 233

[107]: Hussain M.S. Intramolecular short hydrogen bonding. Synthesis and spectroscopic studies of pyridine N-oxide diadducts: X-ray structure of [(2,6-(CH₃)₂pyNO)₂ - H][AuCl₄] // *Polyhedron*. Publisher: Elsevier, 1996. 15(4), P. 645–649.

[108]: URL: http://www.abinit.org/downloads/psp-links/lda_fhi

[109]: URL: http://www.abinit.org/downloads/psp-links/gga_fhi

[110]: Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. - М.: СОЛОН-Пресс, 2005. - 536 с.

[111]: Kubota T. Iodine Complexes with Tertiary Amine N-Oxides // *Journal of the American Chemical Society*. Publisher: American Chemical Society, 1965. - №87(3). - P. 458 - 468.

[112]: Romanov V.V., Nizhnik Y.P., Ryzhakov A.V., Rodina L.L. Structural analysis of iodine adducts with heteroaromatic N-oxides // *Molecular Complexity in Modern Chemistry: Book of abstracts*. - Moscow: Institute of Organic Chemistry RAS, 2014. P. 226.

[113]: Романов В.В., Фофанов А.Д., Нижник Я.П. Поиск устойчивых конформаций N-оксида 4-нитрохнолина и аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном (1 : 2) методом Ab Initio // *Нанотехнологии функциональных*

материалов: Труды международной научно-технической конференции. Спб.:
Изд-во Санкт-Петербургского государственного политехнического
университета, 2012. - С. 727-732.