

В. Г. Цирельсон

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

**МОЛЕКУЛЫ,
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА**

Учебное пособие

5-е издание, электронное

Допущено
Учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям и специальностям



Москва
Лаборатория знаний
2025

УДК 54
ББК 24.5я73
Ц68

Серия основана в 2009 г.

Рецензенты:

директор Института физической и органической химии
Южного федерального университета (Ростов-на-Дону)
акад. РАН, проф. *В. И. Минкин*;

директор Института химической физики твердого тела
им. Макса Планка (Дрезден, Германия)
проф. *Ю. Н. Гринь*

Цирельсон В. Г.

Ц68 Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 5-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2025. — 522 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-518-9

Изложены теоретические основы квантово-химических методов расчета молекул, молекулярных систем и твердых тел, а также современные воззрения на химическую связь и межмолекулярные взаимодействия. Рассмотрены способы интерпретации результатов квантово-химических расчетов и методы расчета свойств химических веществ. Материал, необходимый как химику-исследователю, так и химику-технологу для практической работы в условиях современных наукоемких производств, представлен в доступной форме с широким привлечением иллюстраций.

Для студентов, аспирантов, докторантов, преподавателей химических факультетов классических, педагогических и технологических университетов, а также для широкого круга специалистов в различных областях химии, физики, биологии и материаловедения.

УДК 54
ББК 24.5я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 3-е изд., испр. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 495 с. : ил., [24] с. цв. вкл. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-9963-1668-7.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-93208-518-9

© Лаборатория знаний, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	9
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	14
Глава 1. ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ К КВАНТОВОЙ	19
1.1. Классическое описание структуры и динамики молекул	19
1.2. Механическая модель молекулы	30
1.3. Классические молекулярные системы	45
1.4. Основные положения квантовой механики	51
1.5. Атом водорода	62
<i>Вопросы для самопроверки</i>	80
<i>Библиографический список</i>	81
Глава 2. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ	82
2.1. Вариационный принцип и решение уравнения Шредингера	84
2.2. Одноэлектронная модель	90
2.3. Метод самосогласованного поля	92
2.4. Атомные орбитали	95
2.4.1. Радиальные части атомных орбиталей	95
2.4.2. Угловые части атомных орбиталей	98
2.5. Принцип Паули и структура многоэлектронной волновой функции	104
2.6. Одноэлектронные уравнения в многоэлектронной теории	107
2.6.1. Метод Хартри—Фока	107
2.6.2. Метод Кона—Шэма	115
2.7. Электронная структура и свойства многоэлектронных атомов	119
2.7.1. Атомные электронные конфигурации и термы	119
2.7.2. Оболочечная модель атома	122
2.7.3. Химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений	128
<i>Вопросы для самопроверки</i>	136
<i>Библиографический список</i>	137

Глава 3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ	139
3.1. Приближение Борна—Оппенгеймера. Молекулярная структура	140
3.2. Одноэлектронные уравнения для молекул	148
3.2.1. Метод Хартри—Фока	148
3.2.2. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана	151
3.3. Учет электронной корреляции в орбитальных моделях	155
3.3.1. Разложение по конфигурациям	158
3.3.2. Теория возмущений	163
3.3.3. Метод связанных кластеров	166
3.3.4. Метод валентных схем	168
3.4. Метод Кона—Шэма для молекул	172
3.5. Иерархия расчетных методов квантовой химии	187
3.6. Неэмпирическая квантовая химия	189
3.6.1. Базисные функции для неэмпирических расчетов	189
3.6.1.1. Аналитические базисные функции	189
3.6.1.2. Атомные базисные наборы	193
3.6.1.3. Молекулярные базисные наборы Попла	195
3.6.1.4. Другие базисные наборы	196
3.6.2. Многоуровневые экстраполяционные расчетные схемы	198
3.6.3. Точность неэмпирических квантово-химических расчетов молекул	199
3.7. Полуэмпирическая квантовая химия	208
3.7.1. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием ...	211
3.7.2. Принципы параметризации полуэмпирических методов	213
3.7.3. Методы, использующие частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием	215
3.7.4. Разделение σ - и π -электронов. π -Электронное приближение ...	219
3.7.5. Метод Хюккеля	220
<i>Вопросы для самопроверки</i>	228
<i>Библиографический список</i>	229
Глава 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	232
4.1. Силовой и энергетический аспекты описания химической связи	233
4.1.1. Теоремы о силах	236
4.1.2. Теорема вириала	237
4.1.3. Общий взгляд на природу химической связи	239
4.2. Орбитальная картина химической связи	242
4.2.1. Интерференция орбиталей	242
4.2.2. Молекулярные орбитали и их классификация	246
4.2.3. Электронные конфигурации двухатомных молекул	250
4.2.4. Анализ заселенностей орбиталей	259
4.3. Пространственное распределение электронной плотности	264
4.3.1. Деформационная электронная плотность	264
4.3.2. Квантово-топологическая теория атомных взаимодействий	269

4.4. Силы в молекулах	292
4.5. Распределение энергии в молекулах	297
4.6. Дырка Ферми как характеристика химической связи	302
4.7. Многоатомные молекулы	305
4.7.1. Локализация и гибридизация орбиталей	307
4.7.2. Модели локализации электронов	313
4.7.3. Химическая связь в координационных соединениях переходных металлов	320
4.7.4. Эффект Яна—Теллера и структура молекул	329
4.8. Характеристики молекул, зависящие от распределения заряда	332
4.8.1. Заряды на атомах	332
4.8.2. Дипольные и квадрупольные моменты молекул	335
4.8.3. Молекулярный электростатический потенциал	339
<i>Вопросы для самопроверки</i>	345
<i>Библиографический список</i>	346

Глава 5. НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

349

5.1. Квантово-химический анализ межмолекулярных взаимодействий	351
5.1.1. Метод супермолекулы	351
5.1.2. Методы теории возмущений	358
5.2. Донорно-акцепторные молекулярные комплексы	363
5.3. Водородная связь	367
5.4. Гибридные методы квантовой механики/молекулярная механика	384
<i>Вопросы для самопроверки</i>	389
<i>Библиографический список</i>	390

Глава 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

393

6.1. Одноэлектронные волновые функции в бесконечных периодических кристаллах	394
6.1.1. Трансляционная симметрия кристалла	394
6.1.2. Электрон в периодическом поле кристалла	396
6.2. Методы расчета волновых функций в кристаллах	406
6.2.1. Бесконечные периодические кристаллы	406
6.2.2. Кластерные модели твердых тел. Неидеальные кристаллы	421
6.3. Электронное строение полимеров	430
<i>Вопросы для самопроверки</i>	434
<i>Библиографический список</i>	435

Глава 7. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ХИМИЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

438

7.1. Задачи квантовой и вычислительной нанохимии	438
7.2. Фуллерены, фуллериты и углеродные нанотрубки	442

7.3. Квантовая наноэлектроника	455
7.4. Квантовый позиционно-контролируемый наномеханосинтез	462
7.5. Сканирующая зондовая микроскопия как инструмент квантовой химии	465
<i>Вопросы для самопроверки</i>	474
<i>Библиографический список</i>	474
 ПРИЛОЖЕНИЕ 1	
ОСНОВНЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ	476
 ПРИЛОЖЕНИЕ 2	
НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИКИ	478
 ПРИЛОЖЕНИЕ 3	
КОМПЬЮТЕРНЫЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ	482
 РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	485
 ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	488