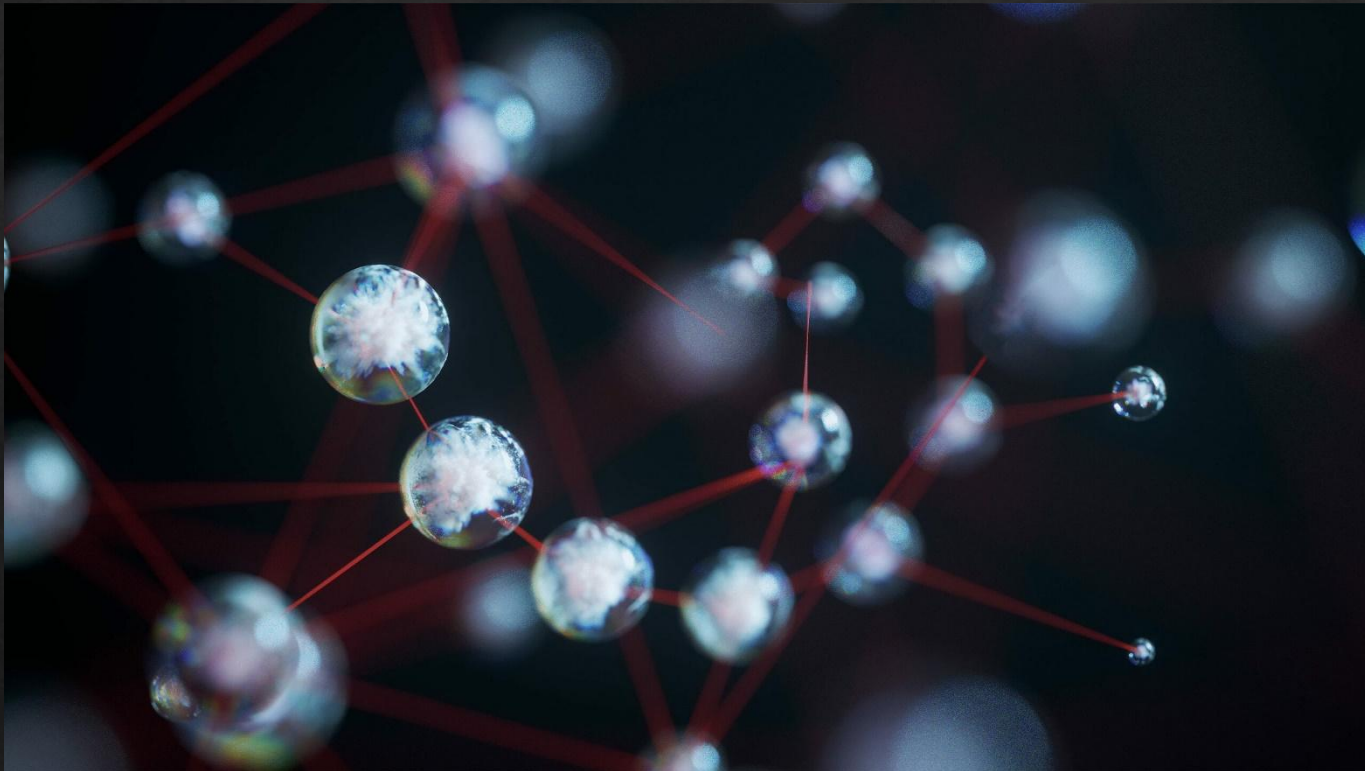


Квантовая химия

-это направление химии, рассматривающее строение и свойства химических соединений, реакционную способность, кинетику и механизм химических реакций на основе квантовой механики



Рождение квантовой химии

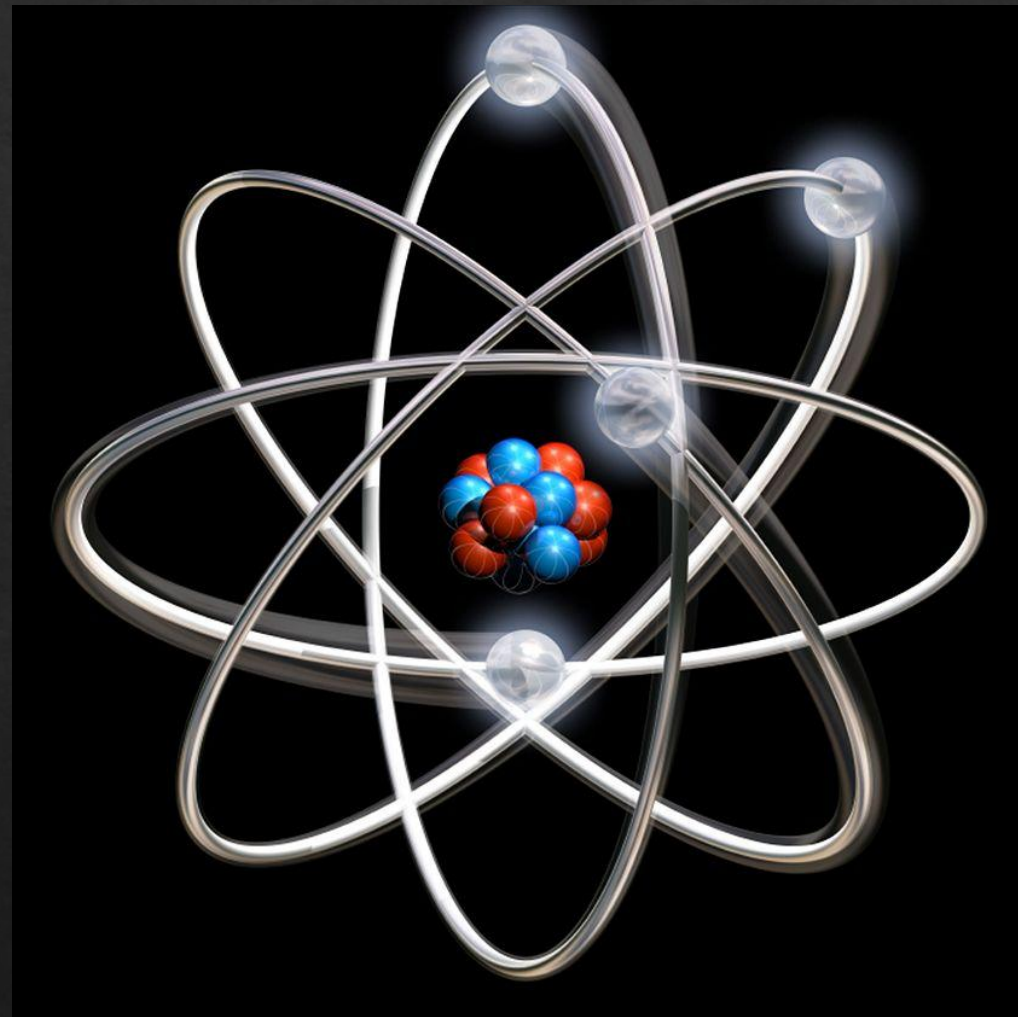
Некоторые рассматривают рождение квантовой химии как начинающуюся с открытием уравнения Шредингера и его применением к атому водорода в 1926 году. Однако, 1927 статьи Гайтлера (1904-1981) и Фрица Лондона, часто признаются как первая веха в истории квантовой химии. Это первое приложение квантовой механики к двухатомной молекуле водорода и, следовательно, к явлению химической связи. В последующие годы Роберт С. Малликен, Макс Борн, Дж. Роберт Оппенгеймер, Линус Полинг, Эрих Хюккель добились большого прогресса., Дуглас Хартри, Владимир Фок и многие другие. История квантовой химии также проходит через открытие катодных лучей в 1838 году Майклом Фарадеем, постановку проблемы излучения черного тела в 1859 году Густавом Кирхгофом, предположение 1877 года Людвиг Больцмана о том, что энергетические состояния физической системы могут быть дискретными, и квантовая гипотеза Макса Планка 1900 года о том, что любую излучающую энергию атомную систему теоретически можно разделить на ряд дискретных элементов энергии ϵ , так что каждый из этих элементов энергии пропорционален частоте ν которой каждый из них индивидуально излучает энергию и числовое значение, называемое постоянной Планка. Затем, в 1905 году, для объяснения фотоэлектрического эффекта (1839), т. Е. Того, что сияющий свет на определенных материалах может выталкивать электроны из материала, Альберт Эйнштейн постулировал, основываясь на квантовой гипотезе Планка, что свет сам по себе состоит из отдельных квантовых частиц, которые позже стали называть фотонами (1926 г.). В последующие годы эту теоретическую основу начали постепенно применять к химической структуре, реакционной способности и связи. Пожалуй, наибольший вклад в эту область внес Линус Полинг.

Функциональная теория плотности

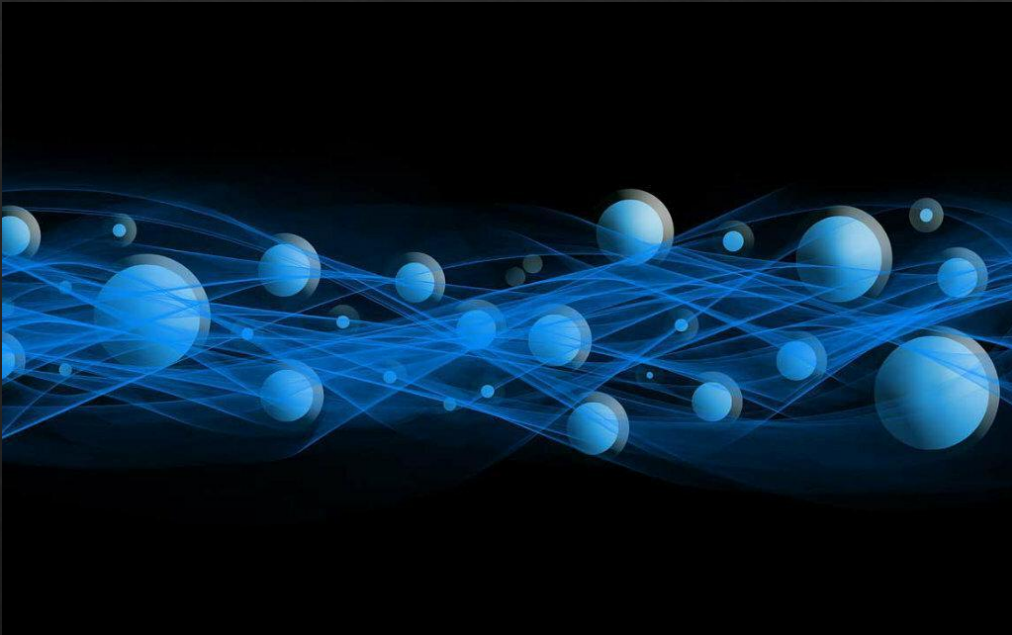
Модель Томаса – Ферми была независимо разработана Томасом и Ферми в 1927 году. Это была первая попытка описать многоэлектронные системы на основе электронной плотности, а не волновых функций, хотя она не была очень успешной при рассмотрении целых молекул. Этот метод действительно послужил основой для того, что сейчас известно как теория функционала плотности (DFT). Современный DFT использует метод Кона-Шэма., где функционал плотности разбит на четыре члена; кинетическая энергия Кона – Шэма, внешний потенциал, обменная и корреляционная энергии. Большая часть внимания при разработке DFT уделяется улучшению условий обмена и корреляции. Хотя этот метод менее развит, чем методы пост-Хартри-Фока, его значительно более низкие вычислительные требования (масштабирование обычно не хуже, чем n^3 по отношению к n базисным функциям для чистых функционалов) позволяют ему работать с более крупными многоатомными молекулами и даже макромолекулами. Эта вычислительная доступность и часто сравнимая точность с MP2 и CCSD (T)(методы пост-Хартри – Фока) сделали его одним из самых популярных методов в вычислительной химии.

Химическая динамика

Дальнейший шаг может состоять в решении уравнения Шредингера с полным молекулярным гамильтонианом, чтобы изучить движение молекул. Прямое решение уравнения Шредингера называется молекулярная динамика квантовой, в пределах квазиклассика полуклассических молекулярной динамики, и в рамках классической механики каркасной молекулярной динамики (МД). Также возможны статистические подходы с использованием, например, методов Монте-Карло и смешанной квантово-классической динамики.



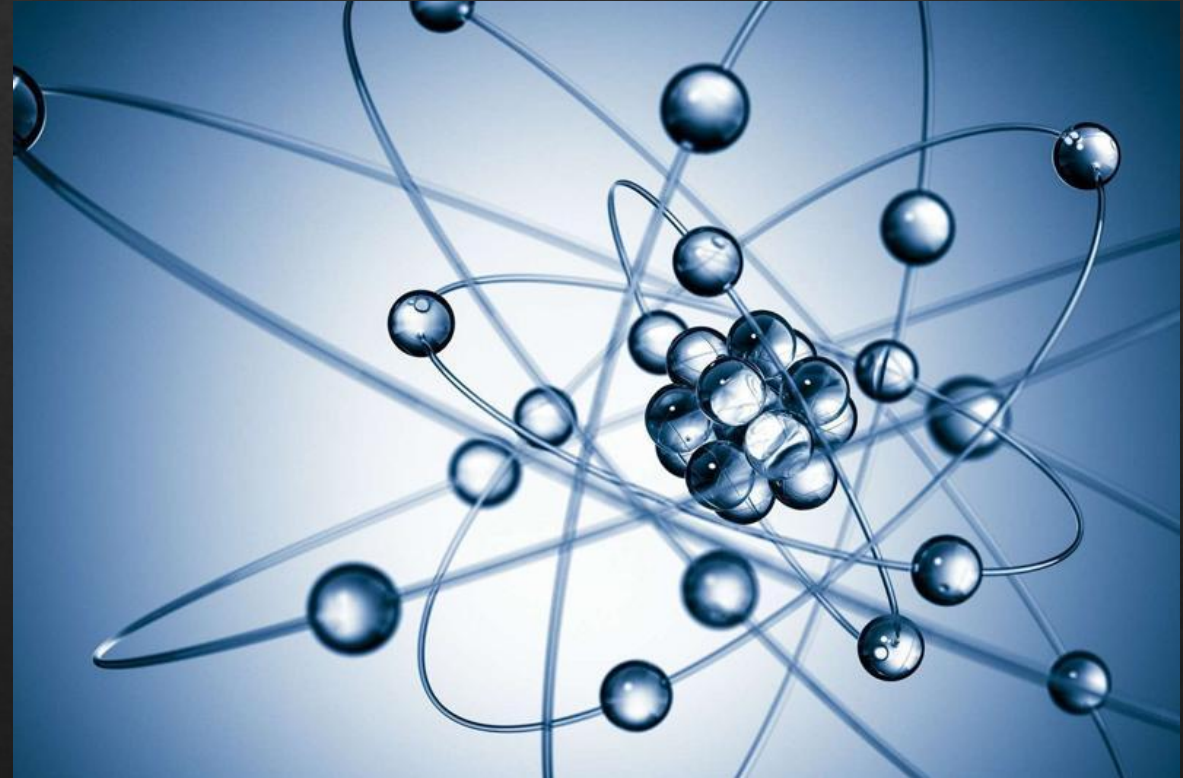
Адиабатическая химическая динамика



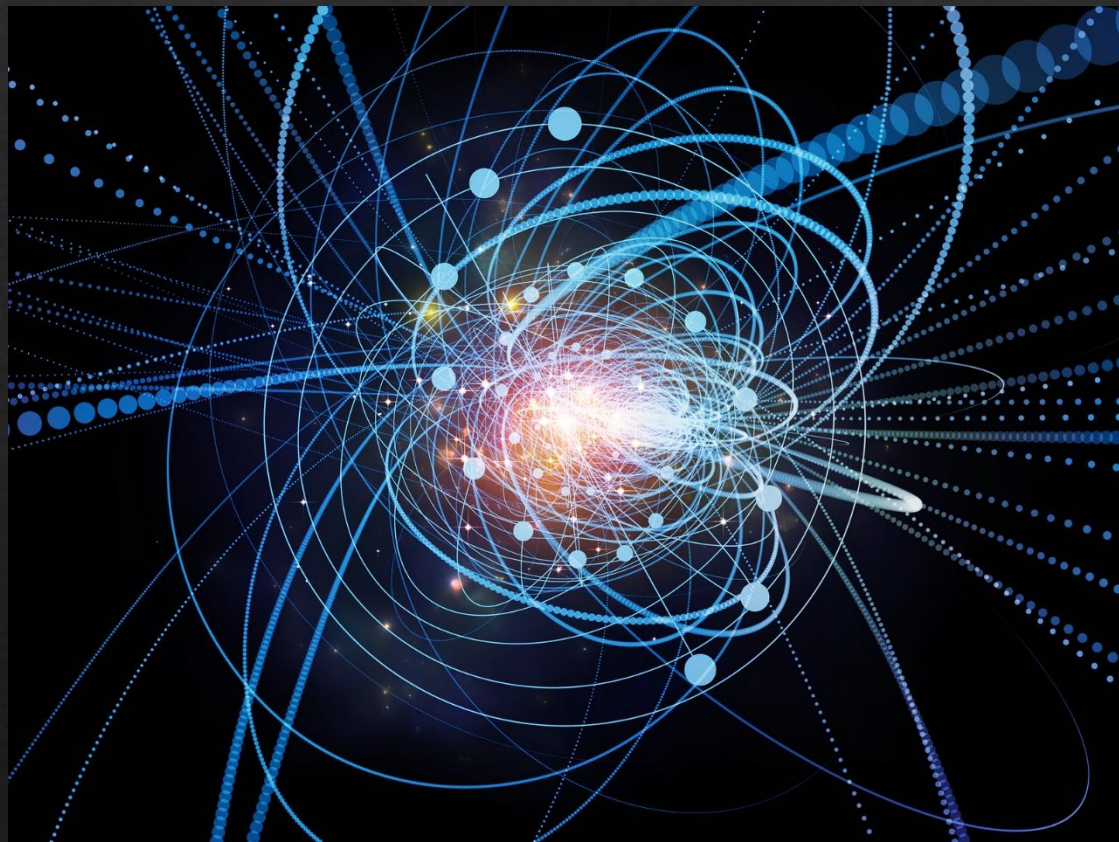
В адиабатической динамике межатомные взаимодействия представлены одиночными скалярными потенциалами, называемыми поверхностями потенциальной энергии. Это приближение Борна – Оппенгеймера, введенное Борном и Оппенгеймером в 1927 году. Пионерские применения этого метода в химии были выполнены Райсом и Рамспергером в 1927 году и Касселем в 1928 году и обобщены в теории RRKM в 1952 году Маркусом, который взял теорию переходного состояния, разработанная Айрингом в 1935 году. Эти методы позволяют просто оценить скорость мономолекулярных реакций, от нескольких характеристик потенциальной поверхности.

Неадиабатическая химическая динамика

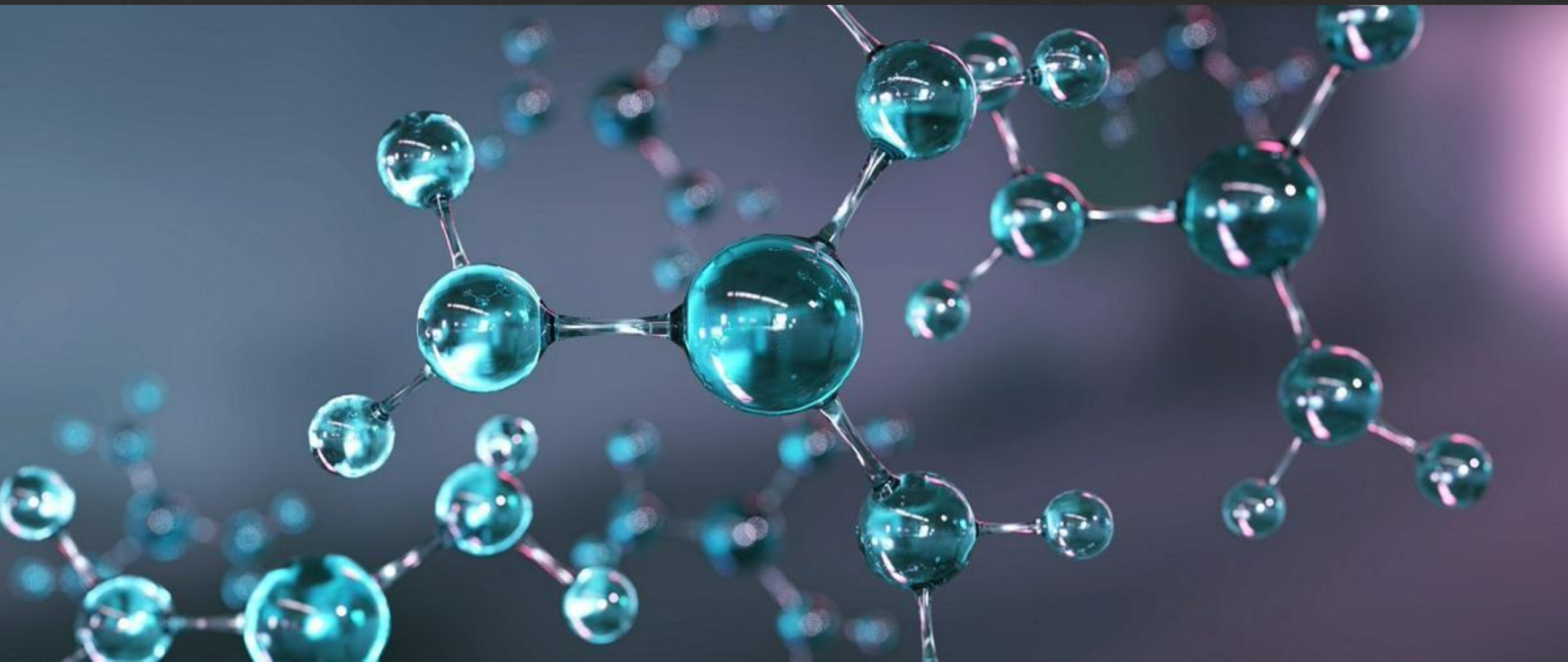
Неадиабатическая динамика состоит из взаимодействия между несколькими связанными поверхностями потенциальной энергии (соответствующими различным электронным квантовым состояниям молекулы). Термины сцепления называются вибранными сцеплениями. Новаторская работа в этой области была проделана Штюкельбергом, Ландау и Зинером в 1930-х годах в их работе над тем, что сейчас известно как переход Ландау – Зинера. Их формула позволяет рассчитать вероятность перехода между двумя адиабатическими потенциальными кривыми в окрестности избегаемого пересечения. Запрещенные по спину реакции - это один из типов неадиабатических реакций, в которых хотя бы одно изменение спинового состояния возникает при переходе от реагента к продукту.



Электронная структура



Первым шагом в решении квантовой химии обычно является решение уравнения Шредингера (или уравнения Дирака в релятивистской квантовой химии) с электронным молекулярным гамильтонианом. Это называется определением электронной структуры молекулы. Можно сказать, что электронная структура молекулы или кристалла по существу подразумевает его химические свойства. Точное решение уравнения Шредингера может быть получено только для атома водорода (хотя точные решения для энергий связанных состояний молекулярного иона водорода были идентифицированы с помощью обобщенной W -функции Ламберта). Поскольку все другие атомные или молекулярные системы связаны с движением трех или более «частиц», их уравнения Шредингера не могут быть решены точно, и поэтому необходимо искать приближенные решения.



Спасибо за внимание!