
ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

В.В. Костюков

ТЕОРИЯ
КВАНТОВОЙ
ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

серия основана в 1996 г.



В.В. КОСТЮКОВ

ТЕОРИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Рекомендовано
Межрегиональным учебно-методическим советом
профессионального образования в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по химическим и биологическим направлениям подготовки
(квалификация (степень) «бакалавр»)
(протокол № 6 от 16.06.2021)*

znanium
электронно-библиотечная система

Москва
ИНФРА-М
2025

УДК 544.18(075.8)

ББК 24.5я73

К72

Рецензенты:

Л.А. Яковичин, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры химии и химических технологий Севастопольского государственного университета;

Э.В. Каченко, кандидат химических наук, доцент кафедры физики и общетехнических дисциплин Черноморского высшего военно-морского училища имени П.С. Нахимова

Костюков В.В.

К72 Теория квантовой химии : учебное пособие / В.В. Костюков. — Москва : ИНФРА-М, 2025. — 236 с. — (Высшее образование). — DOI 10.12737/1090584.

ISBN 978-5-16-020416-1 (print)

ISBN 978-5-16-108567-7 (online)

В учебном пособии кратко изложены основные теории квантовой химии. Выполнен сравнительный анализ вычислительной эффективности реализующих эти теории вычислительных алгоритмов с точки зрения соотношения «точность — ресурсоемкость». Значительное внимание уделено проблеме учета электронной корреляции, а также релятивистским квантовохимическим эффектам.

Соответствует требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования последнего поколения.

Предназначено для студентов бакалавриата высших учебных заведений; может быть использовано аспирантами, исследующими вопросы материаловедения, структурной, органической и физической химии, молекулярной биологии и биофизики, биотехнологии.

УДК 544.18(075.8)

ББК 24.5я73

ISBN 978-5-16-020416-1 (print)

ISBN 978-5-16-108567-7 (online)

© Костюков В.В., 2021

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	3
Введение	6
Глава 1. Теория Хартри — Фока	8
1.1. Краткая характеристика квантовохимических теорий	8
1.2. Адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера	11
1.3. Теория самосогласованного поля	16
1.4. Уравнения Хартри — Фока	19
1.5. Теорема Купманса	25
1.6. Уравнения Рутана — Холла. Выбор базисного набора	27
1.7. Ограниченный и неограниченный методы Хартри — Фока	32
1.8. Применение методов Хартри — Фока	34
1.8.1. Сходимость процедуры самосогласования	35
1.8.2. Использование симметрии	39
1.8.3. Обеспечение минимума энергии	40
1.8.4. Начальное задание орбиталей	43
1.8.5. Прямой метод самосогласованного поля	44
1.8.6. Методы ускорения вычислений	48
1.9. Периодические системы	50
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	54
Глава 2. Полуэмпирические методы	56
2.1. Общая характеристика	56
2.2. Пренебрежение межатомным дифференциальным перекрытием	57
2.3. Промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрытием	58
2.4. Полное пренебрежение дифференциальным перекрытием	59
2.5. Параметризация	59
2.6. Методы Дьюара	60
2.6.1. Модифицированное промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрытием	60
2.6.2. Общая характеристика методов MNDO, AM1 и PM3	61
2.6.3. Модифицированное пренебрежение межатомным перекрытием	63
2.6.4. Метод AM1	64
2.6.5. Метод PM3	65
2.6.6. Метод MNDO/d	66
2.7. Применение полуэмпирических методов	67
2.8. Методы Хюккеля	69
2.8.1. Расширенная теория Хюккеля	69
2.8.2. Простая теория Хюккеля	71
2.9. Преимущества и недостатки полуэмпирических методов	72
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	74
Глава 3. Электронная корреляция	75
3.1. Общая характеристика	75
3.2. Определители Слейтера для возбужденных состояний	77

3.3.	Конфигурационное взаимодействие.....	80
3.3.1.	Матричные элементы конфигурационного взаимодействия	82
3.3.2.	Размеры матриц конфигурационного взаимодействия	85
3.3.3.	Методы усеченного конфигурационного взаимодействия	87
3.3.4.	Методы прямого конфигурационного взаимодействия	89
3.3.5.	Расчет электронной корреляции в молекуле водорода (ограниченный метод Хартри — Фока).....	90
3.3.6.	Применение неограниченного метода Хартри — Фока. Явление «спинового загрязнения»	94
3.3.7.	Согласованность размеров и размерность.....	99
3.3.8.	Мультиконфигурационное самосогласованное поле	99
3.3.9.	Многоопорное конфигурационное взаимодействие	106
3.4.	Теория возмущений многих тел	107
3.4.1.	Теория возмущений Мёллера — Плессе	111
3.4.2.	Неограниченный и ограниченный методы Мёллера — Плессе	118
3.5.	Теория сопряженного кластера	119
3.5.1.	Общая характеристика	119
3.5.2.	Методы усеченного сопряженного кластера.....	123
3.6.	Взаимосвязь теорий конфигурационного взаимодействия, возмущений и сопряженного кластера.....	126
3.7.	Применение методов электронной корреляции на примере атома бериллия	130
3.8.	Методы, учитывающие межэлектронные расстояния	131
3.9.	Прямые методы	135
3.10.	Метод локализованных орбиталей.....	136
3.11.	Особенности практического использования методов электронной корреляции.....	137
3.12.	Симметрия возбужденных состояний	140
	<i>Контрольные вопросы и задания</i>	141
	Глава 4. Теория функционала плотности.....	143
4.1.	Теорема Хоэнберга — Кона.....	143
4.2.	Общая характеристика	144
4.3.	Безорбитальный метод	145
4.4.	Теория Кона — Шама.....	148
4.5.	Метод приведенных матриц плотности.....	150
4.6.	Обменные и корреляционные дырки.....	155
4.7.	Обменно-корреляционные функционалы.....	160
4.7.1.	Приближение локальной плотности.....	163
4.7.2.	Методы градиентных поправок.....	165
4.7.3.	Методы метаградиентных поправок.....	168
4.7.4.	Гибридные (гиперградиентные) методы.....	170
4.7.5.	Обобщенные методы случайной фазы	173
4.7.6.	Сравнительный анализ обменно-корреляционных функционалов	174
4.8.	Оценка эффективности методов функционала плотности	176
4.9.	Затруднения.....	179
4.10.	Вычислительные особенности	182
4.11.	Заключение	185
	<i>Контрольные вопросы и задания</i>	187

Глава 5. Теория валентных связей.....	188
5.1. Классическая теория.....	188
5.2. Теория спин-связанных валентных связей.....	190
5.3. Обобщенная теория.....	196
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>197</i>
Глава 6. Релятивистские методы.....	198
6.1. Вводные замечания.....	198
6.2. Уравнение Дирака.....	199
6.3. Взаимосвязь между уравнениями Дирака и Шредингера.....	202
6.3.1. Электрические потенциалы.....	202
6.3.2. Учет электрического и магнитного потенциалов.....	205
6.4. Многочастичные системы.....	208
6.5. Особенности релятивистских квантовохимических расчетов.....	213
6.6. Заключение.....	214
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>217</i>
Тесты.....	219
Ответы к тестам.....	226
Темы рефератов и докладов.....	227
Приложение. Квантовый метод Монте-Карло.....	228
Библиографический список.....	232