

О квантовой химии

Для исследования физико-химических свойств молекулярных систем и механизмов химических реакций наша лаборатория использует методы квантовой химии и компьютерного моделирования. Несмотря на «химическое» название, квантовая химия является в большей степени физической наукой, суть которой состоит в применении квантовомеханических законов микромира (уравнения Шредингера либо более сложного релятивистского уравнения Дирака и его модификаций для многоэлектронных систем) для изучения электронной структуры и свойств атомов и молекул. Квантовая химия – одна из наиболее бурно развивающихся областей современной химической физики. На заре своего развития (начиная с 30-х годов XX века) и вплоть до начала 1990-х годов квантовая химия, как правило, позволяла понять основные закономерности химических процессов и свойства химических соединений на качественном и полуквантовом уровне. Первые успехи квантовой химии в исследовании механизмов реакций отмечены вручением Нобелевской премии 1981 г. Рояльду Хофману и Кинечи Фукуи. За три последних десятилетия эта область науки развивалась особенно бурно и превратилась из полуквантовой науки в мощный рабочий инструмент химической физики и физической химии: в принципе, с разумной точностью можно рассчитывать практически все свойства молекул, определяемые экспериментально, а также, еще более важно, те свойства, которые экспериментально измерить сложно, а иногда и совсем невозможно. Связано это в немалой степени со стремительным прогрессом компьютерной техники – стали доступны расчеты, для которых раньше просто не хватало вычислительных средств. В свою очередь, резкое расширение доступных ресурсов стимулировало разработку новых приближений, подходов и методов. Был достигнут огромный прогресс как в развитии новых методов и моделей, так и в создании программных продуктов, реализующих эти подходы. В настоящее время количественно рассчитывать можно практически все основные экспериментально измеряемые свойства молекул – геометрическую и электронную структуру, электронные, колебательные, рентгеновские, ЯМР, ЭПР и другие спектры, термохимию, а также многие свойства химических реакций – активационные барьеры превращений, константы равновесия, магнитные и электропроводящие свойства и т. д. Можно сказать, что квантовая химия стала еще одним «физико-химическим методом», который наряду с экспериментальными подходами рутинно применяется для исследования свойств новых соединений, материалов и химических реакций.

Успехи в развитии квантовой химии в последние десятилетия были дважды отмечены Нобелевскими премиями по химии. В 1998 году премию разделили Джон Попл и Вальтер Кон, основные заслуги которых состояли в развитии и внедрении в повсеместную практику количественных квантовохимических расчетов на уровне отдельных молекул. В 2013 году Мартин Карплус, Майкл Левитт и Ари Варшел получили Нобелевскую премию за развитие методов так называемого многомасштабного моделирования, которые дополняют квантовохимические расчеты на молекулярном уровне более простыми с расчетной точки зрения методами молекулярной механики и молекулярной динамики, которые позволяют исследовать поведение сложных (например, биологических) систем, состоящих из десятков и сотен тысяч атомов.

В нашей лаборатории мы применяем современные количественные квантовохимические методы для решения самых разных задач современной химической

физики. Наиболее интересные результаты получаются, как правило, в сотрудничестве с экспериментаторами. Нужно подчеркнуть, что роль квантовой химии и теоретического моделирования в современной науке состоит не в прямом количественном воспроизведении экспериментальных данных, хотя, конечно, совпадение каких-то величин служит дополнительным подтверждением взаимной согласованности экспериментов и теоретических расчетов. При разумном применении квантовая химия дает дополнительную информацию, которую прямо извлечь из эксперимента нельзя, и позволяет более корректно интерпретировать данные измерений. Чтобы проиллюстрировать высказанные положения, приведем несколько примеров из недавних работ, выполненных в нашей лаборатории.

Первая работа посвящена исследованию термической стабильности нового «зеленого» окислителя ракетных топлив, тетранитроацетимидовой кислоты (ТНАК), впервые синтезированной в 2014 году. Термостабильность имеет первостепенное значение для вопросов безопасности и часто экспериментально изучается с помощью термогравиметрии: отслеживается потеря массы образца при его постепенном (обычно линейном) нагреве. Однако термическое разложение энергетических материалов обычно происходит за счет десятков и сотен быстрых процессов, включающих собственно химические реакции и физические процессы (сублимация, испарение и т. д.). Термогравиметрические эксперименты наших коллег из ФИЦ Химической физики РАН им. Н.Н. Семенова показали, что потеря массы ТНАК происходит за счет испарения и химической реакции первого порядка. В свою очередь, мы с помощью высокоточных количественных квантовохимических расчетов дополнили эксперимент детальными сведениями о механизме разложения ТНАК.

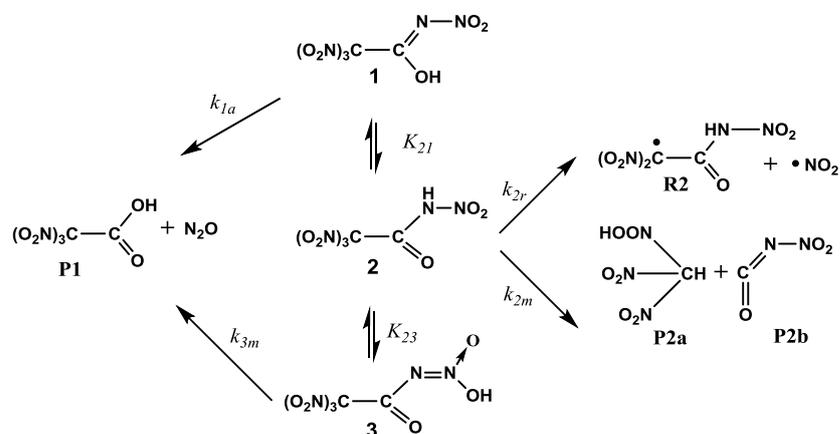
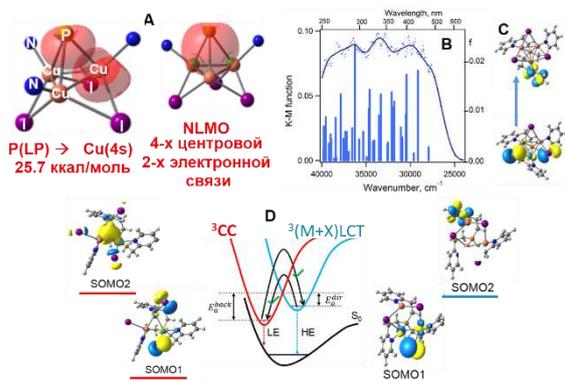


Схема 1. Механизм первичных реакций термического разложения ТНАК по данным квантовохимических расчетов.

Согласно расчетам, термолит ТНАК происходит через сложный набор реакций изомеризации и разложения (Схема 1). Расчетные параметры скорости разложения ТНАК хорошо совпадают с экспериментом. Более важный результат, однако, состоит в том, что расчеты дают детальную информацию о механизме процесса, недоступную в термоаналитическом эксперименте, и объясняют образование экспериментально наблюдаемых первичных продуктов N_2O и NO_2 . В свою очередь, данные о механизме позволяют надежно экстраполировать данные о скорости химических реакций за пределы довольно узкого экспериментального диапазона температур.

Вторая недавняя работа, выполненная совместно с коллегами из ИНХ СО РАН, посвящена исследованию электронной структуры и люминесцентных свойств новых полиядерных комплексов меди с фосфиновыми лигандами. Обнаруженная нашими соавторами необычная координация фосфинового лиганда, а также замечательная термо- и механохромная люминесценция, приводящая к резкому изменению в цвете свечения при внешних воздействиях, были детально поняты благодаря проведенным в нашей



лаборатории квантовохимическим расчетам и их анализу с использованием современных теоретических подходов. Полученные расчетные и экспериментальные результаты приведены на Рис. 1.

Рис. 1. А) Электронная природа 4-х центровый 2-х электронной связи атома Р с Cu_3 кластером; В) экспериментальный и расчетный ЭСП $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{L}$; С) природа электронных переходов в УФ области; D) диаграмма нижних уровней комплекса $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{L}$, иллюстрирующая термохромизм фосфоресценции, и природу двух нижних триплетных состояний.

В последние годы большое внимание в литературе уделяется синтезу и исследованию свойств молекулярных магнитных материалов, в том числе, одномолекулярных магнитов, перспективных для сверхплотной записи информации (одна молекула – один бит). Задачей теории в этой области является достижение детального понимания с привлечением высокоточных методов квантовой химии и компьютерного моделирования свойств новых молекулярных магнитных материалов и установление связи этих свойств с электронной и молекулярной структурой. Работы по исследованию свойств молекулярных магнетиков наша лаборатория ведет в кооперации с экспериментаторами из МТЦ СО РАН, ИОХ и ИОНХ РАН. Например, в работах последних лет нами с использованием высокоточных многоконфигурационных методов были исследованы магнитные мотивы большой серии новых органических дирадикалов, а также их комплексов с переходными металлами, и проведено моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости их поликристаллических образцов. Благодаря проведенным расчетам, был впервые обнаружен магнитный мотив, состоящий из цепочек ферромагнитно связанных дирадикалов с основным триплетным состоянием.