

24. *Wien W.* Elektromagnetische Lichttheorie // Encyklopädie der math. Wiss. Leipzig, 1904—1922. B. 5. Teil 3. S. 95—198.
25. *Neumann C.* Die Principien der Elektrodynamik. Gratulationsschrift den Tübinger Universität zum fünfzigjährigen Jubiläum der Bonner Universität vom Jahr 1868 // Math. Annalen. 1880. B. 17. S. 400—434.
26. *Максвелл Дж.* Избранные сочинения по теории электромагнитного поля. М., 1954.
27. *Neumann C.* Allgemeine Betrachtungen über die Webersche Gesetze // Math. Annalen. 1875. B. 8. S. 555—566.
28. *Wise M. N.* German concepts of force, energy and the electromagnetic ether: 1845—1880 // Conceptions of ether. Cambridge, 1981. P. 269—307.
29. *Weber W.* Aphorismen // Werke. B. 4. S. 630—632.
30. *Гейфдинг.* История новой философии. Спб., 1900.
31. *Archibald T.* Carl Neumann versus Rudolf Clausius on the propagation of electrodynamic potentials // Amer. J. Physics. 1986. V. 54. № 9. P. 786—790.
32. *Fechner G. T.* Ueber die physikalische und philosophische Atomenlehre. Leipzig, 1864.

М. А. КОВНЕР

РАЗВИТИЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В СССР (1930—1980)

Квантовая химия — важная область современного естествознания, достигшая больших высот за, примерно, шестьдесят лет своего существования. Сегодня уже есть хорошие методы теоретического расчета главных характеристик атомов и молекул, расчета химических процессов. В эпоху ЭВМ эти методы приносят реальную пользу, имея в то же время принципиальное значение.

Однако история квантовой химии в нашей стране печальна. На первых порах были серьезные достижения — В. А. Фок разработал свой классический метод рассмотрения атомов и молекул, именуемый сейчас методом Хартри — Фока, и создал в Ленинграде школу теоретиков. В те же 30-е годы была создана лаборатория Я. К. Сыркина в Физико-химическом институте им. Карпова. Я. К. Сыркин сыграл главную роль в организации работ по квантовой химии в СССР — именно он ознакомил химиков с этой новой для них областью. В Институте им. Карпова работали Ю. Б. Румер и Г. Г. Гельман, сделавшие фундаментальные вклады в квантовую химию. Однако в 1938 г. Гельман был арестован и расстрелян. Румера арестовали в 1940 г., он вышел на свободу лишь после войны. Монографии Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной «Химическая связь и строение молекул» и Г. Г. Гельмана «Квантовая химия», изданные в нашей стране и за рубежом, сохранили новые идеи и имели существенное значение.

В 1950 г. статья В. М. Татевского и М. И. Шахпаронова в «Вопросах философии» была начата травлей ученых, работающих в области квантовой химии, прежде всего Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной. В 1951 г. главное тогда направление квантовой химии — теория электронного резонанса — было объявлено идеалистическим и чуть ли не контрреволюционным. Квантовую химию постигла судьба биологии — здесь также восторжествовала своего рода лысенковщина. После «дискуссии» 1951 г. развитие квантовой химии у нас было по существу остановлено и лишь позднее начались новые работы, в целом не вышедшие на мировой уровень. Тем не менее нынешнее состояние этих работ позволяет относиться к ним с оптимизмом. Сильно отставая от Запада в области компьютеризации, мы уделяем ей сегодня большое внимание. Дальнейшее развитие квантовой химии неразрывно связано с этой областью.

Исторический очерк, написанный М. А. Ковнером, полезен — для понимания перспектив квантовохимических исследований в СССР нужно знать их историю.

Член-корреспондент АН СССР М. В. Волькенштейн

Годом возникновения квантовой химии следует считать 1927-й, когда Гейтлер и Лондон решили уравнение Шредингера для молекулы водорода. Однако на пути развития квантовой химии возникали трудности. Ее содержание и

значимость по-разному интерпретировались различными исследователями (См.: [1—4]).

Настоящий очерк посвящен истории квантовой химии в СССР. Следует отметить, что число работ, относящихся непосредственно к истории квантовой химии, невелико [5—8], и мы попытаемся, естественно, не претендуя на полноту охвата всей многогранной деятельности советских ученых, в какой-то мере восполнить этот пробел, причем, описывая зарождение и развитие различных квантовохимических коллективов, мы будем придерживаться хронологического принципа изложения.

В 1931 г. профессор Ивановского политехнического института Я. К. Сыркин создал в Физико-Химическом институте им. Л. Я. Карпова (ФХиК) лабораторию строения вещества и спектроскопии и обосновал необходимость развития квантовой химии в СССР. Деятельность этой лаборатории привлекла интерес широкой научной общественности. Был организован первый в Москве семинар, в котором принимал участие возвратившийся из Германии Ю. Б. Румер, проходивший стажировку у известного физика-теоретика М. Борна. Семинар сплотил группу молодых ученых, заинтересовавшихся под влиянием идей Сыркина и Румера новой отраслью науки — квантовой химией. Румер читал прекрасные лекции по теории электромагнитного поля и волновой механики. В этом семинаре принимал участие В. Гейтлер, три месяца читавший лекции для сотрудников и аспирантов. Он приехал из Англии в 1934 г. по рекомендации Румера. Последнюю лекцию, посвященную проблеме энергии активации, он прочитал на русском языке [9]. Уместно отметить, что Румер внес фундаментальный вклад в квантовую химию, сформулировав правило, носящее его имя: для определения числа независимых валентных структур нужно расположить атомы молекулы по кругу и соединить их непересекающимися прямыми. Число таких прямых равно $n! / [(n/2)!(n/2 + 1)!]$, где n — четное число атомов в молекуле.

В 1934 г. по рекомендации Румера и по приглашению А. Н. Фрумкина и А. Н. Баха в Москву прибыл молодой немецкий ученый-антифашист Г. Г. Гельман, один из авторов знаменитой теоремы Гельмана — Фейнмана, являющейся основой молекулярной динамики¹. Его диссертация [10] и в настоящее время сохраняет актуальность в связи с проблемой озоновой дыры. В 1934 г. Гельман был утвержден в должности заведующего теоретической группой отдела строения вещества ФХиК как иностранный специалист. В 1936 г. он становится гражданином СССР. Под его руководством многие молодые ученые в течение короткого времени выполнили ряд работ по квантовой химии.

Гельман написал первую в мире фундаментальную монографию по квантовой химии, опубликованную в Австрии в 1937 г. и в СССР [11]. В начале 1938 г. Гельман был арестован по ложному обвинению в шпионаже и погиб. В 50-х годах он был реабилитирован.

Исследования по квантовой химии продолжались во ФХиК под руководством Я. К. Сыркина и его сотрудницы М. Е. Дяткиной. В годы Великой Отечественной войны ФХиК был эвакуирован в Ташкент, где Сыркин и Дяткина работали над первой отечественной монографией по строению молекул, ставшей настольной книгой для многих исследователей в области теоретической химии [12].

В начале 30-х годов была создана так называемая теория резонанса, первоначально сформулированная Дж. Слэйтером [13] и Л. Полингом [14; 15]. Наибольшее развитие эта теория получила в книгах [12; 16; 17]. Теория достаточно хорошо известна, и мы напомним лишь, что, по теории, в молекуле,

¹ Теорема определяет силу, действующую на ядро в молекуле. Она была выведена независимо от Гельмана американским физиком Р. Фейнманом и широко используется и поныне.

которая описывается несколькими валентными структурами, имеет место особое явление — резонанс между этими структурами, наподобие резонанса двух маятников или электрических колебательных контуров. Теория резонанса была раскритикована на Всесоюзном совещании по состоянию теории химического строения [18]. Выдержанное в духе сталинизма совещание нанесло большой вред советской теоретической химии и надолго затормозило ее развитие². В 1952 г. Сыркин был уволен из ФХиК «по личной просьбе», а в 1953 г. Дяткина — «в связи с сокращением объема работ». В работах по квантовой химии во ФХиК наступил перерыв, и лишь в конце 50-х годов была вновь организована лаборатория статистической физики и квантовой химии. Исследования проводились по трем основным направлениям. 1. Традиционная проблема — проблема электронного строения сложных молекул и интерпретации их электронных спектров. Изучены процессы перехода в различные возбужденные состояния больших молекул под действием света. Разработана методика применения математического аппарата дискретных и непрерывных групп. Была построена теория фото- и радиационной устойчивости углеводов; исследована перестройка электронных оболочек ряда молекул тритийпроизводных углеводов при β -распаде, что впоследствии послужило для определения массы покоя нейтрино. Выполнены работы по свойствам и природе внутри- и межмолекулярных водородных связей.

2. Квантовая химия стала применяться к изучению свойств вещества в конденсированной фазе. Была создана модельная теория подвижности электронов в органических полупроводниках. На основании теории фазовых переходов в квазидномерных кристаллах объяснена зависимость критической температуры перехода антиферромагнетика в сверхпроводящее состояние от давления и концентрации дефектов. Предказано существование органических ферромагнетиков и ряда эффектов в органических полупроводниках, находящихся в сильных электрических и магнитных полях. Предложена новая теория полиацетилена, объясняющая его необычные свойства в трехмерной модели плотноупакованных полимерных цепочек.

3. В 70-х годах квантовая химия начинает применяться для решения задач химической динамики. Были разработаны основы метода теоретического исследования механизма каталитического действия комплексов переходных металлов, а также методика применения потенциальных поверхностей для изучения реакции Дильса — Альдера и уточнения ее механизма. Изучено влияние туннелирования электронов в органических полупроводниках на константы химических реакций. Исследован механизм ионных реакций и реакций радикального присоединения. Установлено определяющее влияние флуктуаций плотности реагентов на кинетику химических реакций на их последней стадии и уточнена область применимости закона действующих масс.

Независимо от московского направления и на гораздо более глубокой физико-математической основе развивалась ленинградская школа по квантовой механике атомов и молекул во главе с выдающимся советским физиком-теоретиком В. А. Фоком. Так как точные решения волнового уравнения Шредингера были получены только для атома водорода и молекулярного иона водорода, потребовалась разработка приближенных методов расчета свойств многоэлектронных систем. Эта проблема носит принципиальный характер, и ее история должна служить предметом специального исследования. Мы укажем здесь прежде всего на две фундаментальные работы, в которых Фок показал, что если выражение для энергии многоэлектронной системы представить в виде функционала, то его вариация относительно одноэлектронных функций без их предварительного ограничения (с условиями ортогональности) приводит к уравнению Шредингера [21; 22]. Зависящая от координат всех электронов системы

² Подробный анализ этого совещания и проблемы теории резонанса см. в [19; 20].

волновая функция принимает вид произведения одноэлектронных функций. Тогда решение вариационной задачи позволяет получить систему интегро-дифференциальных уравнений для этих функций. Эти уравнения в 1928 г. были получены Хартри интуитивным путем и получили название уравнений самосогласованного поля. Однако волновые функции Хартри не удовлетворяют принципу антисимметрии Паули. Для его учёта каждая одноэлектронная функция, называемая спин-орбиталью, представляется в виде произведения координатной и спиновой функции. Фок представил полную волновую функцию многоэлектронной системы в виде определителя, составленного из спин-орбиталей. Тогда для одноэлектронных функций получают интегро-дифференциальные уравнения, содержащие обменные члены. При фиксированном спине системы, спиновые функции исключаются из уравнений и для пространственных функций получают бесспиновые уравнения, которые во всём мире называют уравнениями Хартри—Фока. Метод Фока предвосхитил так называемую «бесспиновую квантовую химию».

В. А. Фок, М. Г. Веселов и М. И. Петрашень усовершенствовали первоначальный метод расчета многоэлектронных систем путем учета динамической корреляции в движении электронов. Полученные двухэлектронные уравнения в настоящее время носят название уравнений Фока — Веселова — Петрашень. В дальнейшем в ЛГУ и в Оптическом институте под руководством Фока были разработаны различные приближенные методы решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем. В качестве примера назовем метод использования гауссовых базисных волновых функций. Для легких атомов и молекул проводились наиболее прецизионные расчеты волновых функций, использованных для вычисления поляризуемостей. Была обоснована аддитивная схема поляризуемости молекул. Расчеты поляризуемостей сложных молекул (бензол, гетероциклические соединения) производились на основании модели свободных электронов (так называемая металлическая модель). С 1961 г. проводятся расчеты, представляющие интерес для кинетики и нелинейной оптики: постоянные Ван-дер-Ваальса, поляризуемости сталкивающихся атомов и молекул, гиперполяризуемости и поляризуемости в магнитном поле. Выполнены расчеты дисперсионных сил, связывающих молекулы с поверхностью кристалла, что, в частности, имеет важное значение для теории гигантского комбинационного рассеяния света адсорбированных молекул.

Основоположником школы по теории атомов и молекул в Литовской ССР был А. П. Юцис. Теорией электронных оболочек атомов он начал заниматься в 30-е годы. В 1931 г. его внимание привлекла статья Фока. В ней развивалась теория многоэлектронных атомов. В то время Юцис работал на кафедре физики Каунасского университета под руководством профессора В. Чипинскиса. В 1938 г. Юцис получает согласие Л. Де-Бройля, одного из создателей волновой механики, на проезд к нему на один год. Однако эта поездка не состоялась, и летом того же года на свои скромные средства Юцис едет к одному из учеников Н. Бора — Дугласу Хартри, у которого он проработал полтора месяца. В это время он усердно изучает новейшие методы исследования многоэлектронных систем. В 1939 г. Юцис получает английскую государственную стипендию и в течение года проходит стажировку в Кембриджском университете у Р. Фаулера. Юцис убедился в том, что выбранное им направление научной деятельности перспективно, и он мечтал о его развитии у себя на родине. В 1949 г. Юцис командировается в Ленинград в докторантуру к Фоку и в 1951 г. защищает докторскую диссертацию на тему: «Некоторые уточненные методы квантовомеханического расчета атомов».

При кафедре теоретической физики Саратовского университета им. Н. Г. Чернышевского в 1945 г. по предложению акад. А. Н. Теренина была создана группа квантовой химии во главе с М. А. Ковнером. Основным направлением работ этой группы было применение методов квантовой химии к расчету динамических и электрооптических параметров простых и сложных молекул.

На основании этих расчетов были интерпретированы колебательные и электронно-колебательные спектры десятков молекул.

С 1950 г. начались исследования по квантовой химии в Новгородском педагогическом институте под руководством Л. А. Боровинского, ученика М. В. Волькенштейна. Можно указать следующие основные направления исследований: расчеты электронной структуры, спектров поглощения, магнитных свойств в небензоидных сопряженных системах, электронной структуры и стабильности кластеров элементов 1-й группы.

В 1955 г. группа квантовой химии была создана в Институте элементоорганических соединений АН СССР. Ее организатором и руководителем явился Д. А. Бочвар. Квантовохимические расчеты могут быть подразделены на расчеты *ab initio* и полуэмпирические расчеты. Первые из них требуют применения сложного математического аппарата, и ими занимались преимущественно заинтересованные физики-теоретики, тогда как вторые в наибольшей степени привлекли внимание химиков. В соответствии с профилем института проводились полуэмпирические расчеты электронного строения и свойств элементоорганических соединений. Исследовались эффективные размеры атомов и молекул. В 1968 г. группа была преобразована в лабораторию и при ней организована вычислительная группа, оснащенная несколькими ЭВМ.

В 1955 г. группа квантовой химии была создана в Институте химической физики АН СССР по инициативе и под руководством Н. Д. Соколова. В 1963 г. она была преобразована в лабораторию, из которой в середине 70-х годов выделилась самостоятельная лаборатория теории элементарных процессов в газах во главе с проф. Е. Е. Никитиным, а в начале 80-х — лаборатория теоретической кинетики сложных химических реакций во главе с проф. И. В. Александровым. Основными направлениями исследований являются теория элементарных процессов, магнитной релаксации и межмолекулярных взаимодействий, теория взаимодействия излучения с атомами и молекулами (фото- и рентгеноэлектронная спектроскопия, инфракрасная и комбинационная спектроскопия, Оже-спектроскопия).

В 1956 г. А. П. Юцис организывает и возглавляет Институт физики и математики АН ЛитССР. К этому времени уже формируются две группы физиков-теоретиков, занимающихся теорией многоэлектронных систем: одна на кафедре теоретической физики Вильнюсского университета (ВГУ), другая — в Институте физики и математики.

В 1956 г. по предложению Юциса и при поддержке М. Г. Веселова (Ленинградский университет) вопросами применения методов учета электронной корреляции, разработанных для атомов, при теоретическом исследовании электронной структуры молекул начал заниматься А. Б. Болотин, тогда доцент кафедры теоретической физики ВГУ.

В последующие годы на кафедре и в институте начинают складываться творческие коллективы, развивающие применение методов теории групп в квантовой химии, теорию расчета многоцентровых интегралов. Наряду с полуэмпирическими расчетами внедряются методы *ab initio*. Особый интерес представляют работы по исследованию контейнерных соединений. Таковыми являются соединения с полостями, в которые могут попадать атомы или молекулы, имеющие заполненные электронные оболочки, т. е. химически нейтральные системы. Среди других тем назовем исследования конформаций молекул, биологической активности, разработку фрагментарной теории сложных молекул и их спектров. Среди работ прикладного характера — изучение процессов вулканизации и механизмов светостабилизации в полимерных материалах.

В 1957 г. в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН СССР была организована Г. Б. Боким и М. А. Порай-Кошицем исследовательская группа по квантовой химии во главе с Я. К. Сыркиным. Основными направлениями деятельности группы были методы неэмпирических расчетов неорганических и координационных молекул. Это направление сохраняется в наши дни

и включает также квантовую химию твердого тела. Следует сказать, что квантовохимические расчеты органических молекул были несколько более легкими, поскольку одна и та же система параметров обладала свойством переносимости в достаточно длинных гомологических рядах. В неорганической химии такая параметризация сильно затруднена и, кроме того, важную роль играют как ковалентные, так и электровалентные взаимодействия, вследствие чего расчет каждой отдельной молекулы обладает своей спецификой. В ИОНХе М. Е. Дяткиной с сотрудниками был произведен первый в мире расчет ферроцена и его аналогов по методу Рутана. Этот расчет сыграл большую роль в становлении и распространении среди химиков метода молекулярных орбит. Этот метод использован для интерпретации спектров ЭПР, ЯМР, рентгеновских и фотоэлектронных спектров неорганических соединений различных классов.

В 70-х годах начала развиваться квантовая химия твердого тела. Была издана первая в мировой литературе монография [23] по этой проблеме. В дальнейшем при помощи различных методов квантовой химии были изучены координационные соединения переходных и непереходных и актинидных элементов. Развита теория взаимного влияния лигандов и устойчивости изомеров в неорганических координационных соединениях и объяснены структурно-энергетические аномалии димеров с кратными связями металл — металл.

Во время работы в ИОНХе Сыркин и Дяткина выступали с многочисленными докладами, так что их группа стала центром притяжения.

В 1958 г. возникла научная школа по квантовой химии в Сибирском физико-техническом институте при Томском университете во главе с проф. В. И. Даниловой. В те годы широко использовалась так называемая металлическая модель с π -электронами, представляющая собой упрощенный вариант метода молекулярных орбит. В этой модели электроны образуют своего рода электронный газ по аналогии с электронами в металле. Первой работой в этой области была [24]. В дальнейшем коллектив под руководством Даниловой сосредоточил усилия на решении задач молекулярной спектроскопии, люминесценции и фотоники методами квантовой химии. Исследовалось влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий и спин-орбитальной связи на электронную структуру сложных молекул.

После создания лазеров работы томских квантовых химиков были сосредоточены на установлении корреляций между электронной структурой и генерационной способностью органических соединений. По своей идейной направленности эти работы очень близки к работам вильнюсских квантовых химиков. Расчеты выполнялись с помощью комплексов собственных программ. Общий анализ применения методов квантовой химии в молекулярной спектроскопии дан в [25].

В 1959 г. академик А. В. Аблов создал в Институте химии АН МССР в Кишиневе группу квантовой химии [26] под руководством И. Б. Берсукера (ныне члена-корреспондента АН МССР). В марте 1964 г. на основе этой группы был создан отдел квантовой химии, переименованный в 1976 г. в лабораторию квантовой химии. Лаборатория сосредоточила внимание на комплексных и координационных соединениях. Первая публикация по этой проблеме появилась еще в 1960 г. [27], а в 1962 г. вышла монография [28]. Как отмечал один из ближайших учеников Фока, руководитель теоретического отдела научно-исследовательского Института физики ЛГУ М. Г. Веселов, в газете «Советская Молдавия» 22 августа 1979 г., «лаборатория квантовой химии, руководимая чл.-кор. АН МССР И. Б. Берсукером, представляет собой один из ведущих научных центров в мире по теории координационных соединений». Основное направление работ — влияние вибронных (электронно-колебательных) взаимодействий на свойства молекул и кристаллов. Сюда относятся проблемы динамической неустойчивости, реакционной способности и катализа, электрон-ядерной динамики в кластерах. Изучены вибронные эффекты в кристаллах, дана микроскопическая теория структурных фазовых превращений, проявления вибронных

взаимодействий в магнитных, диэлектрических и спектроскопических свойствах. На основе электронно-топологического подхода и математического моделирования оказалось возможным вести целенаправленный поиск и конструирование биологически активных химических соединений для сельского хозяйства и медицины, адорантных и вкусовых веществ для пищевой промышленности. Если цвет того или иного химического соединения является уже давно изученной характеристикой, то в описываемых работах впервые на научную физико-математическую основу удалось поставить анализ запаха и вкуса. С 1962 по 1988 г. Берсукером и его сотрудниками издано в СССР и за рубежом 12 книг.

К наиболее важным научным достижениям следует отнести вибронную теорию сегнетоэлектричества, теорию диэлектрических, акустических и магнитных аномалий в кристаллах с кооперативным эффектом Яна — Теллера, предсказание эффекта гигантской магнитострикции. Эффект был экспериментально обнаружен в редкоземельных ванадатах. Была создана теория электрических свойств свободно ориентирующихся ян-теллеровских молекул и связанных с орбитальным вырождением аномальных эффектов Керра, Коттон—Муттона и др., теория многомодовых вибронных эффектов, теория обменных кластеров и многоядерных систем смешанной валентности с эффектом и псевдоэффектом Яна — Теллера, вибронная теория происхождения динамической неустойчивости многоатомных систем. Изучены электронные факторы в механизмах функционирования гемсодержащих белков и эффект влияния внешних полей на структурные фазовые переходы.

В 1960 г. при лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ была создана исследовательская группа (с 1969 г. руководитель Н. Ф. Степанов) по квантовой механике молекул и квантовой химии. Основные научные направления этой группы: 1) неэмпирические расчеты энергетических характеристик, волновых функций и различных свойств двух-, пятиатомных молекул в основном и в возбужденных электронных состояниях; 2) анализ особенностей структуры колебательно-вращательных состояний высокосимметричных молекул (типа CH_4 и его аналогов) при высоких вращательных ($j \approx 100$) и колебательных квантовых числах, анализ полиадной и кластерной структуры и соответствующих спектроскопических эффектов; 3) динамика временной эволюции колебательно-вращательного возбуждения двух- и трехатомных молекул; 4) неэмпирические расчеты вероятностей переходов, сил линий и времен жизни возбужденных электронно-колебательно-вращательных состояний двухатомных и некоторых малоатомных молекул.

Для математического обеспечения расчетов создан уникальный не только в СССР, но и в мире комплекс программ неэмпирических расчетов малоатомных молекул, реализующий методы Хартри — Фока (в различных их вариантах, в том числе с несколькими открытыми оболочками, с использованием базисов слэйтеровских, гауссовых и двухцентровых орбиталей), метод конфигурационного взаимодействия с отбором наиболее значительных конфигураций, методы теории возмущений, многоконфигурационный метод самосогласованного поля в варианте полного активного пространства. Разработаны также программы для расчета колебательного энергетического спектра двух- и трехатомных молекул.

В 1961 г. начались исследования по квантовой химии на кафедре физики Днепропетровского химико-технологического института по инициативе и под руководством В. П. Морозова. В 70-х годах образовались три группы: на кафедре оптики Днепропетровского университета (В. П. Морозов), на кафедре физики Днепропетровского института инженеров железнодорожного транспорта (В. В. Россихин) и на кафедре физики Днепропетровского химико-технологического института (А. Н. Цауне). Исследования проводились в трех направлениях: применение алгебраических методов в квантовой химии и вириальных теорем к расчету спектральных характеристик молекул; развитие оптимизационных методов расчета основных и низких возбужденных состояний молекул.

Изучение свойств нежестких молекул, т. е. молекул с внутренним вращением, связано с целым рядом трудностей, которые были преодолены путем разработки алгоритма нахождения на ЭВМ характеров и матриц неприводимых представлений кристаллографических групп, основанного на использовании групповых алгебр. Вириальные теоремы были применены для учета влияния возмущения не только на волновые функции Хартри — Фока, но и на сам первоначальный атомный базис. Эта общая теория позволила разработать методы расчета широкого спектра физических характеристик молекул. Оптимизационные методы служат для определения производных от собственных значений гамильтониана по параметрам в формализме чисел заполнения. Такая методика применена для неэмпирических расчетов потенциальных постоянных, электрооптических параметров и энергий молекул в основном и возбужденных электронных состояниях.

В 1965 г. при Донецком научном центре АН УССР был создан отдел теоретической химии во главе с М. М. Местечкиным. Основное направление исследований заключалось в использовании математического аппарата матрицы плотности взамен применения волновой функции для расчетов электронной структуры, спектров, магнитных восприимчивостей и других физико-химических характеристик органических молекул с сопряженными связями.

В 1970 г. по инициативе и под руководством проф. В. И. Минкина была создана исследовательская группа по квантовой химии в Ростовском университете. Исследования проводились по следующим научным направлениям: изучение механизмов перциклических реакций невозбужденных и возбужденных молекул, разработка теории строения неклассических структур органических соединений, изучение валентных изомеризаций антиароматических молекул и развитие теории ароматичности — антиароматичности, квантовая химия и статистический анализ растворов. Сформулированы правила, регулирующие устойчивость пирамидальных и бипирамидальных неклассических структур.

Академик АН БССР М. А. Ельяшевич в 1972 г. создал исследовательскую группу по теории строения молекул и спектроскопии в Белорусском университете им. В. И. Ленина. В настоящее время эта группа находится в составе НИИ прикладных физических проблем. Основные научные направления следующие: теория строения и спектров координационных соединений с тяжелым центральным атомом (урана и металлов платиновой группы), создание оптимизированных программ расчета колебательных и электронных спектров, использование симметрии молекул для создания автоматизированных и оптимизированных программ расчета молекулярной структуры. Программы включают учет релятивистских эффектов, необходимый для соединений с тяжелыми атомами. Получены следующие основные результаты: создан метод построения матрицы гамильтониана на основе минимального числа принципиально различных с точки зрения симметрии матричных элементов; создана методика учета спин-орбитальных взаимодействий и «конвертирования» нерелятивистских расчетов электронной структуры в релятивистские; изучены возможности использования интегральной теоремы Гельмана — Фейнмана и гипервириальных соотношений для разработки методов расчета электронной структуры. Выполнены многочисленные расчеты строения и спектров различных комплексов тяжелых элементов. Созданы информационно-поисковые системы спектрально-структурного анализа координационных соединений с элементами математической логики.

В 1972 г. по решению Совета Министров Азербайджанской ССР в Азербайджанском университете была создана кафедра квантовой механики атомов и молекул во главе с И. И. Гусейновым. Основным направлением работ кафедры является теоретическое изучение электронной структуры атомов и молекул. Проводятся исследования по расчету молекулярных интегралов с атомными орбиталями слэйтеровского типа, которые содержатся в уравнениях Хартри — Фока — Рутана и входят в выражения для полной энергии, записанной с учетом корреляции между электронами, а также в формулы для энергии ядерных

квадрупольных и спин-спиновых взаимодействий в молекулах и в формулы для потенциала взаимодействия электрона с молекулой. Получены аналитические формулы для этих интегралов при произвольных комбинациях квантовых чисел слэйтеровских функций. С этой целью была предложена формула трансляции слэйтеровских атомных орбиталей, с помощью которой все многоцентровые интегралы выражаются через одноцентровые. Формула использована при расчетах различных физических свойств ряда двух- и многоатомных молекул. Следует отметить, что интегральная школа Гусейнова является одной из очень немногих в СССР.

В 1973 г. директором Института теоретической физики АН УССР стал академик А. С. Давыдов, под руководством которого квантовая химия стала занимать одно из ведущих мест в научной тематике института. С 1972 г. издавались и рассылались всем заинтересованным организациям и отдельным ученым препринты трудов сотрудников института и некоторых других квантово-химических центров. За 10 лет было издано около 200 таких препринтов, ставших ценнейшим источником информации о проводимых исследованиях. Круг проблем, рассматриваемых в препринтах, весьма широк, и их следовало бы объединить в отдельную книгу. Но условно можно выделить три основных типа работ: развитие, усовершенствование и программирование расчетных методов квантовой химии; расчеты электрических и оптических свойств сложных молекулярных систем, кристаллов, полимеров и веществ, представляющих интерес для молекулярной биологии; теория экситонов и солитонов.

С 1975 г. в Институте биологической физики АН СССР группа сотрудников, возглавляемая И. Б. Головановым и входящая в лабораторию М. В. Волькенштейна, занимается вопросами применения квантовой химии к биологическим процессам: исследованием функциональности ферментов, а также проблемами структуры белков [25].

В 1976 г. по инициативе и под руководством доцента В. Г. Соломоника были начаты работы по квантовой химии при кафедре физики в Ивановском химико-технологическом институте. Группа квантовой химии сформировалась в 1979 г. и входит в состав отдела молекулярных параметров проблемной лаборатории термодинамики химических реакций. Основное научное направление — неэмпирические расчеты геометрического строения, энергетической стабильности, силовых полей и колебательных спектров неорганических молекул и молекулярных ионов, причем главное внимание уделяется колебательным спектрам и адаптации на отечественных ЭВМ зарубежных программ и разработке собственных программ для квантовохимических расчетов свойств молекулы. К основным результатам работы следует отнести создание и успешное применение эффективных методик неэмпирических расчетов характеристик колебательных спектров многоатомных молекул. Изучено влияние базисных наборов на результаты расчетов по методу самосогласованного поля, подобраны оптимальные базисы волновых функций. Исследовано влияние эффектов электронной корреляции.

С 1977 г. начались исследования по квантовой химии в Институте металлургии в Свердловске под руководством А. Н. Мень. Основное научное направление — исследование свойств систем с открытыми электронными оболочками и методов их расчета. Использование аппарата многооболочечных координатных генеалогических коэффициентов точечных групп позволило найти в наиболее общем виде аналитические формулы для коэффициентов перед кулоновскими и обменными интегралами. Разработанным методом были рассчитаны кластеры MnO_4^- , CrO_6^{3-} , CoO_4^{3-} а также металлические кластеры в сплавах. Изучены системы с одной и двумя открытыми оболочками с различными типами молекулярной симметрии.

Исследования по квантовой химии в СССР направляются и координируются Секцией квантовой химии и строения молекул Научного совета по химической кинетике и строению АН СССР. По сведениям этой секции, в настоящее время насчитывается около 150 научных институтов и высших учебных заведений,

в которых ведутся работы по квантовой химии. В каждом из этих коллективов проводятся оригинальные работы по составлению программ для ЭВМ применительно к тематике каждого коллектива. Мы нарисовали довольно пеструю и далеко не полную картину состояния и развития квантовой химии в СССР. Естественно, что при составлении очерка мы столкнулись с трудностью, обусловленной выбором принципа классификации работ: по хронологии, по тематике, по географическим регионам, по численности коллективов, по применяемым математическим методам, по объектам исследований и т. д. Условно мы выбрали первый путь. Из очерка явствует наличие определенного разброса тематики, многотемья. Это объясняется, по крайней мере, следующими причинами. Упомянутая выше секция созывает каждые два года всесоюзные совещания по координации трудов отдельных коллективов. Но эта секция не обладает административными функциями и может выносить решения лишь консультативного характера. Выбор тем диктуется научными интересами, которые формировались в течение десятилетий и обусловлены в немалой степени практическими потребностями народного хозяйства. Так, например, легко понять, что в Донецке главное внимание уделяется сложным органическим соединениям, тогда как в Свердловске наибольший интерес представляет изучение металлов и сплавов. Детальный обзор современного состояния квантовой химии и перспектив ее развития содержится в [30].

Список литературы

1. Rumer G. Bestimmung der unabhängigen Spininvarianten // Göttingener Nachrichten. 1932. S. 337-352.
2. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимболл Дж. Квантовая химия. М., 1943.
3. Румер Ю. Б. Юбилейный Менделеевский съезд. Наглядные модели атомов и молекул в квантовой химии. Л., 1934. С. 1—10.
4. Волькенштейн М. В. Дополнительность, физика и биология // Успехи физических наук. 1988. Т. 154. № 2. С. 279—297.
5. Дмитриев И. С., Семёнов С. Г. Квантовая химия, ее прошлое и настоящее. М., 1980.
6. Соколов Н. Д. Развитие теории строения электронных оболочек в Советском Союзе // Теоретическая и экспериментальная химия. 1967. № 3. С. 715—733.
7. Быков Г. В. История электронных теорий в органической химии. М., 1963.
8. Быков Г. В. История органической химии. М., 1976.
9. Гейтлер В. Квантовая теория и гомеополлярная химическая связь. Харьков, 1934.
10. Hellmann H. Über das Auftreten von Ionen beim Zerfall von Ozon und die Ionisation der Stratosphäre // Dissertation. Leipzig. 1929. S. 707—732.
11. Гельман Г. Г. Квантовая химия. М.; Л., 1937.
12. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М., 1946.
13. Slater J. Directed Valency in Polyatomic Molecules // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 481—489.
14. Pauling L. Interatomic distances in covalent molecules and resonance between two and more Lewis electronic structures Proceedings National Academy of Sciences, USA. 1932. V. 18. P. 293—297.
15. Pauling L. The nature of the chemical bond. Quantum mechanical calculation of resonance energy of benzene, naphthalen and hydrocarbonic free radicals // Journ. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 362—374.
16. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. N. Y., 1940.
17. Уэланд Дж. Теория резонанса и ее приложения в органической химии. М., 1948.
18. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание 11—14 июня 1951 г. / Стенографический отчет. М., 1952.
19. Сергеев Н. М. Дискуссия о резонансе // Химия и жизнь. 1988. № 9. С. 66—71.
20. Сонин А. Тревожные годы советской химии // Знание — сила. 1988. № 10. С. 64—69.
21. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantummechanischen Mehrkörperproblem // Zschr. f. Phys. 1930. B. 61. S. 126—148.
22. Fock V. «Self — consistent field» mit Austausch für Natrium // Zschr. f. Phys. 1930, B. 62. S. 795—805.
23. Левин А. А. Введение в квантовую теорию твердого тела. М., 1974.
24. Данилова В. И., Терпугова А. Ф. К вопросу о расчете молекул нитроанилина методом металлической модели // Известия вузов. Физика. 1958. № 1. С. 171—172.
25. Борисова Н. П. Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии. Л., 1981.
26. Батыр Д. Г. Аблов А. В. Кишинев, 1986.
27. Берсукер И. Б. К вопросу о симметрии комплексных соединений // ДАН СССР. 1960. Т. 132. № 3. С. 587—590.
28. Аблов А. В., Берсукер И. Б. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, 1962.
29. Волькенштейн М. В., Голованов И. Б., Соболев В. М. Молекулярные орбитали в энзимологии. М., 1982.
30. Соколов Н. Д. Тенденции развития и задачи современной квантовой химии // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 177—203.