

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ХИМИИ — 1998

Квантово-химические модели

Джон А. Попл

(Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 1998 г.)

PACS numbers: 03.67.Lx, 31.15.Ct

Содержание

1. Введение (349).
 2. Особенности теоретических моделей (350).
 3. Модели метода Хартри – Фока (350).
 4. Модели с учетом корреляции (353).
 5. Расчет энергии в универсальных моделях (354).
 6. Заключение (356).
- Список литературы (356).

1. Введение

Фундаментальные основы теоретической химии были заложены в относительно короткий период в начале XX столетия. Открытие Резерфордом ядра атома в 1910 г. окончательно прояснило вопрос о том, из каких частиц состоят атомы и молекулы, а вслед за этим появилась боровская теория электронных орбит в атомах — "старая квантовая теория". Связь между положительным зарядом ядра, атомным номером и положением атома в периодической таблице была открыта в 1913 г. Как оказалось, попытка обобщения боровских орбит на многоатомный случай столкнулась с трудностями, и следующий успех относится к началу 1920-х годов, когда была развита волновая теория вещества и связанная с ней квантовая механика. В 1926 г. Гейзенберг предложил матричную механику, а Шрёдингер — основное нерелятивистское волновое уравнение, описывающее движение ядер и электронов в молекулах:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

которое представляет собой дифференциальное уравнение на собственные значения для энергии E и волновой функции Ψ данного состояния. Здесь H — оператор Гамильтона, а Ψ зависит от декартовых и спиновых координат частиц. Единственное дополнительное ограничение состоит в том, что Ψ должна обладать определенной симметрией относительно перестановок частиц (быть антисимметричной для фермионов, например

электронов, и симметричной для бозонов). Релятивистское обобщение этого уравнения было вскоре предложено Дираком.

Уравнение Шрёдингера легко решается для атома водорода и, как выяснилось, получаемые при этом результаты идентичны более ранним результатам Бора. Учет релятивистских поправок при использовании уравнения Дирака приводит к практически полному согласию с экспериментальными спектроскопическими данными. Однако для любой другой системы найти точное решение не удавалось, что и вызвало широко известное замечание Дирака 1929 года: "Таким образом, фундаментальные законы, необходимые для математического описания значительной части физики и всей химии, полностью известны, и проблема заключается только в том, что применение этих законов приводит к уравнениям, слишком сложным, чтобы их можно было решить".

Это был возглас ликования и одновременно — отчаяния. Он означал, что фундаментальные открытия в химии закончились, но осталась грандиозная математическая задача их реализации. Ретроспективно это утверждение, принимая во внимание его окончательный характер, выглядит чрезвычайно смелым. Тогда, в 1929 г., был всего один — предварительный и приближенный — квантовомеханический расчет молекулы водорода, выполненный Гайтлером и Лондоном, причем полученное в нем значение энергии связи составляло только около 70 % от экспериментальной величины. Тем не менее физики оказались крайне самонадеянными, и в 1930-е годы большинство из них перешло к исследованиям внутренней структуры ядра. Фактически их дерзость была, по-видимому, оправданной, поскольку никаких серьезных недостатков в полной теории Шрёдингера – Дирака до сих пор не обнаружено.

Это был настоящий вызов для первых квантовых химиков в 1930-е годы. Если попытки получить точное решение безнадежны, то каким образом можно разработать такие приближенные математические процедуры, которые (а) позволят качественно интерпретировать химические явления и (б) будут обладать предсказательной силой? Попытки найти подходы к этой проблеме с помощью различных моделей и являются темой этой лекции.

Джон А. Попл (John A. Pople). Department of Chemistry, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208, USA

2. Особенности теоретических моделей

Теоретическая модель какого-либо сложного процесса — это *приближенная, но хорошо определенная* процедура математического моделирования этого процесса. В применении к химическим процессам задача состоит в том, чтобы, используя исходную информацию о количестве и свойствах составляющих молекулу частиц (ядер и электронов), получить информацию о поведении молекул и объяснить это поведение. Можно выделить пять этапов разработки и применения таких моделей.

Целевая точность. Необходимо наметить желаемую точность модели. Если модель не позволяет надежно различать возможные типы поведения молекул, вряд ли она окажется очень полезной. Если модель количественная, то надо добиваться воспроизведения и предсказания результатов в пределах экспериментальной точности. Для величин размерности энергии, например теплот образования или потенциалов ионизации, приемлемой считается общая точность порядка 1 ккал моль⁻¹.

Формулировка. Приближенная математическая процедура должна быть строго сформулирована. Она должна, насколько это возможно, обладать свойствами *полноты и общности*. Таким образом, частных методик для конкретных молекул или для специфической симметрии следует избегать. Если этого удается добиться, то данная процедура является *полной теоретической химической моделью*, которую можно использовать в исследованиях с той степенью детализации, какую позволяют имеющиеся вычислительные ресурсы.

Реализация. Сформулированный метод должен быть реализован в такой форме, которая позволяет получать результаты за разумное время и с разумными вычислительными затратами. В настоящее время этот этап подразумевает создание эффективных и удобных в использовании компьютерных программ. Его можно сравнить с этапом создания установки в экспериментальных исследованиях.

Проверка адекватности. На следующем этапе следует проверить соответствие модели известным из химии фактам, чтобы определить, достигнута ли целевая точность. Если необходима количественная точность, то для такой проверки используются различные статистические критерии, например среднее квадратичное отклонение модельных теоретических результатов от экспериментальных данных. Следует использовать как можно более широкую совокупность экспериментальных данных, отбирая, однако, только те из них, которые были получены в экспериментах высокого качества. Если результат проведенной проверки удовлетворяет критерию целевой точности, то модель можно назвать *адекватной*.

Предсказание. И наконец, если модель выдержала проверку на адекватность в соответствии с некоторым выбранным критерием, то ее можно применять к химическим задачам, решение которых или не найдено, или вызывает разногласия. Если был выбран достаточно широкий набор экспериментальных данных, то можно с большой долей уверенности ожидать, что точность теоретических результатов будет не очень сильно отличаться от целевой точности. Этот этап, разумеется, наиболее интересен для широкого круга химиков.

Еще один аспект построения теоретических моделей — эмпирическая параметризация. Если в модели

используются только фундаментальные физические постоянные, то обычно говорят, что она построена *из первых принципов (ab initio)*; если были введены некоторые параметры, определяемые путем подгонки под какие-либо экспериментальные данные, то модель является *полуэмпирической*. Разумеется, возможны различные степени эмпирики, что и будет показано в последующих разделах этой статьи.

3. Модели метода Хартри–Фока

В 1930-е годы большинство работ были качественными, в них считалось, что электроны движутся по независимым *молекулярным орбиталам*. Основы теории орбиталей для многоэлектронных систем были заложены Хартри, Фоком и Слэтером. Пусть $2n$ электронов в молекуле с замкнутыми электронными оболочками распределены по n орбиталам ψ_i ($i = 1, \dots, n$), тогда соответствующая многоэлектронная волновая функция записывается как

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \det [(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha) \dots]. \quad (2)$$

Здесь ψ_i ортонормированы, α и β — спиновые функции. Эту одноконфигурационную волновую функцию обычно называют *слэтеровским детерминантом*.

Если проварьировать молекулярные орбитали ψ_i так, чтобы минимизировать энергию, вычисляемую как среднее значение полного гамильтониана H ,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (3)$$

то энергия E оказывается полностью определенной и, согласно вариационному принципу, она является верхней границей для точной шрёдингеровской энергии из общего волнового уравнения (1). Такая процедура приводит к системе связанных дифференциальных уравнений для ψ_i , впервые выведенных Фоком. Этот метод называется *приближением Хартри–Фока*; первые работы по его применению (к атомам) были выполнены Хартри.

После перерыва, связанного со Второй мировой войной, работы по квантовой химии в ряде стран возобновились. В Кембридже Леннард-Джонс со своей группой (к которой я присоединился в 1948 г.) заново пересмотрел уравнения Хартри–Фока с намерением преобразовать орбитали ψ_i в локализованные, или эквивалентные орбитали, представляющие связывающие и неподеленные электронные пары — идея, широко использовавшаяся для качественного описания строения молекул. Однако эта система связанных трехмерных дифференциальных уравнений казалась неразрешимой, и приблизиться к ее решению удалось лишь незначительно.

Большой успех был достигнут в 1951 г., когда в Чикаго были написаны уравнения Рутана [1]. (Фактически эта работа распространялась в виде препринта несколько ранее.) Рутан рассмотрел молекулярные орбитали в виде линейных комбинаций некоторого набора заданных трехмерных одноэлектронных функций χ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N$, где $N > n$). Таким образом,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu. \quad (4)$$

Затем полная энергия (3) варьируется по отношению к коэффициентам $c_{\mu i}$. Это приводит к системе *алгебраиче-*

ских уравнений, которую можно записать в матричном виде (здесь всюду используются вещественные функции и атомные единицы):

$$FC = SCE, \quad (5)$$

где

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{(\mu\lambda|\nu\sigma)}{2} \right], \quad (6)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} H \chi_{\nu} d\tau, \quad (7)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau, \quad (8)$$

$$E_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}, \quad (9)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i}, \quad (10)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (11)$$

В этих и последующих уравнениях мы используем, как это обычно принято, латинские индексы для молекулярных орбиталей ψ и греческие — для функций χ , по которым проводится разложение. Здесь H — гамильтониан остова, описывающий движение одного электрона только лишь в поле ядер. Собственные значения ε_i представляют собой одноэлектронные *фоковские энергии*, причем n нижних собственных значений отвечают занятым молекулярным орбиталам с индексами $1, 2, \dots, n$.

Если заданные функции χ_{μ} однозначно определяются положениями ядер, то вышеприведенные нелинейные уравнения представляют собой законченную математическую модель. Их часто называют уравнениями *самосогласованного поля* (ССП) — self-consistent field (SCF). В первых версиях метода молекулярных орбиталей в качестве χ_{μ} выбирались атомные орбитали составляющих молекулу атомов; этот метод известен как "метод линейной комбинации атомных орбиталей" (linear combination of atomic orbitals, LCAO), или LCAOSCF (в русской литературе — СПП МО ЛКАО). В общем случае набор функций $\{\chi_{\mu}\}$ называется *базисным набором*. Обычно выбирают такие базисные функции, которые центрированы на ядрах и зависят только от атомного номера (положительного заряда) этих ядер.

Уравнения типа Рутана можно обобщить на случай таких электронных конфигураций, когда одни орбитали заполнены двумя электронами, а другие — одним. Другое обобщение заключается в том, что электроны со спинами α и β относятся к *разным* молекулярным орбиталам ψ^{α} и ψ^{β} ; такое приближение обычно называют *спин-неограниченной* конфигурацией. В этом случае возникает два набора коэффициентов $c_{\mu i}^{\alpha}$ и $c_{\mu i}^{\beta}$. Соответствующее обобщение уравнений Рутана было опубликовано в 1954 г. автором настоящей статьи совместно с Несбетом [2]. Это приближение называется неограниченным (unrestricted) методом Хартри–Фока (НХФ), или UHF, а приближение, в котором допускается двукратное и однократное заполнение орбиталей, называется ограниченным методом Хартри–Фока для незамкнутых оболочек (ОХФ) — restricted open shell HF method (ROHF).

Введение разложения по базисному набору сыграло большую роль в развитии квантовой химии. Оно превратило математическую задачу численного решения системы связанных дифференциальных уравнений (как в атомных расчетах Хартри) в двойную проблему вычисления трех- или шестимерных интегралов (7), (8) и (11) и последующего решения системы алгебраических SCF-уравнений (5). Если бы эти интегралы брались аналитически, то модель могла бы оказаться *точной* в том смысле, что можно было бы достичь хорошей арифметической точности даже в случае, когда основные приближения модели (использование одноконфигурационного детерминанта и конечного базиса) остаются неудовлетворительными.

В 1950-е годы вычисление этих интегралов считалось основным препятствием для продвижения вперед. Лучшим набором базисных функций в теории LCAOSCF казались атомные орбитали слэтеровского типа (ОСТ) — Slater-type orbitals (STO), которые имеют экспоненциальные радиальные части, аналогичные таковым у орбиталей атома водорода. При этом одно- и двухэлектронные интегралы (7), (8) и (11) в двухцентровом случае можно вычислить аналитически. Однако в трех- и четырехцентровом случае возникали огромные трудности. В то время это безвыходное положение было известно как "кошмар с интегралами".

Было предложено два пути преодоления описанных трудностей с интегрированием. Один из них заключается в том, чтобы ввести приближения для наиболее сложных интегралов, а для остальных ввести некие параметры и определить значения этих параметров эмпирически — путем подгонки под экспериментальные данные. Такие методы стали называть *полуэмпирическими*. Что касается альтернативного подхода, без введения приближений или эмпирической параметризации, его область применения в то время неизбежно ограничивалась лишь очень небольшими молекулами; такой подход получил название *неэмпирического*, или первопринципного (ab initio). Наиболее широко использовались полуэмпирические методы, основанные на приближении нулевого дифференциального перекрытия (НДП) — zero differential overlap (ZDO), когда в большинстве интегралов пренебрегают произведениями различных атомных орбиталей $\chi_{\mu} \chi_{\nu}$. Это приближение в применении к π -электронам органических молекул с сопряженными связями стали называть теорией Паризера–Парра–Поппа, ППП (PPP) [3–5]. Позднее, в 1964–1966 гг., были получены обобщения этой теории, описывающие все валентные электроны — методы полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП, ЧПДП) — complete and intermediate neglect of differential overlap (CNDO, INDO) [6], а затем метод PPP был сведен к более эмпирическому варианту группой Дьюара (M.J.S. Dewar). Методы CNDO/INDO являлись настоящими химическими моделями в том смысле, что их можно было использовать для изучения многих молекул, для варьирования структуры с целью определения равновесной геометрии и для построения потенциальных поверхностей. Однако их возможности были ограничены погрешностями, которые возникали из-за многочисленных аппроксимаций интегралов и наличия большого количества эмпирических параметров.

Предложение использовать функции типа гауссовых в качестве базисных стало поистине большим достиже-

нием для "первопринципного" сообщества. В 1950 г. С.Ф. Бойс (S.F. Boys), работавший в Кембридже, показал [7], что если радиальные части имеют вид $P(x, y, z) \exp(-r^2)$, где $P(x, y, z)$ — любой полином декартовых координат x, y и z , то все интегралы в теории SCF можно взять аналитически. Это предложение в его первоначальном виде, очевидно, не представляло большого интереса, так как отдельные гауссовы функции являются плохим приближением к атомным орбиталам. Однако было ясно, что в перспективе его можно улучшить, если использовать большее число таких базисных функций. В течение нескольких лет происходило соревнование между поборниками слэтеровских и гауссовых базисных функций.

Компьютеры стали применяться в квантовой химии также в 1950-е годы, и к моменту проведения конференции 1959 года существовало уже несколько групп, развивающих программы неэмпирических расчетов на основе как слэтеровских, так и гауссовых базисов. Первые программы вычисления двухцентровых интегралов на слэтеровских базисных функциях были разработаны в Чикаго и применены Рэнсилом (Ransil) в первом полном расчете двухатомных гидридов в приближении LCAOSCF. На той же конференции Бойс представил несколько провидческих работ, в которых описывались SCF-расчеты с использованием гауссовых функций, или "гауссианов". В начале 1960-х гг. были развиты другие программы общего назначения. Среди них следует отметить пакеты программ POLYATOM и IBMOL на основе гауссовых функций, позволившие выполнить ряд оригинальных расчетов молекулярных орбиталей в базисе LCAO, или в минимальном базисе.

Группа, которой я руководил, занялась неэмпирическими методами в 1968 г., когда мы начали развивать программу GAUSSIAN. В то время отношение вычислительных затрат на неэмпирические компьютерные расчеты малых органических молекул методом LCAOSCF и на расчеты методом CNDO превышали 1000. Нашим первоначальным намерением было использование неэмпирических результатов с целью проверки различных приближений для интегралов — менее радикальных, чем приближение ZDO. Однако в процессе разработки программы нам с Уорреном Гере удалось создать новый алгоритм вычисления интегралов, который позволил повысить эффективность расчетов на базисных наборах из сгруппированных гауссовых функций более чем на два порядка величины [8]. Этот алгоритм был основан на использовании вращения осей во внутренних циклах, что уменьшало количество арифметических операций в самых внутренних сегментах программы. Мы использовали подгонку по методу наименьших квадратов базисных функций слэтеровского типа, сгруппированных из K гауссовых, что позволило воспроизвести более ранние результаты для некоторых малых молекул, полученные на слэтеровских функциях. Выбор $K = 3$ оказался адекватным и привел к построению базиса, называемого STO-3G, и к разработке общей модели, известной как HF/STO-3G. Эта работа была опубликована в 1969 г. [9], а вскоре мы предоставили нашу компьютерную программу для всеобщего доступа (под названием GAUSSIAN70).

При проведении вычислений с помощью метода HF/STO-3G в минимальном базисе вскоре обнаружили его существенные недостатки. Сопоставление результатов

для некоторых изомеров (например, пропена и циклопропана) продемонстрировало, что одинарные связи в расчетах получаются намного более стабильными, чем кратные связи. Можно показать, что причина этого заключается в несостоятельности минимального базисного набора при описании *анизотропных* атомов. Так, например, в ацетилене атомные $2p\sigma$ -орбитали углерода должны получаться значительно более компактными, чем $2p\pi$ -орбитали; однако этот эффект невозможно правильно описать в модели для изотропных структур, использующей минимальный базисный набор, в котором $2p$ -функции одинаковы во всех трех направлениях. Эту трудность можно преодолеть, если взять не одну, а две базисные функции на каждую валентную атомную орбиталь. Такой базис, называемый 6-31G, включает одну базисную функцию для внутренней оболочки, сгруппированную из 6 гауссовых функций, и набор из внутренней функции, сгруппированной из 3 гауссовых, и внешней несгруппированной гауссовой функции для валентной оболочки каждого атома. Это пример *валентно-расщепленного* базиса (split-valence basis). Широко используется и другой, схожий с ним, *двухэкспонентный* базис (double-zeta basis), который содержит по две базисные функции на каждую атомную орбиталь для *всех* атомных оболочек.

Валентно-расщепленные базисы имеют несколько существенных недостатков. В первую очередь, такие базисы "оказывают предпочтение" высокосимметричным структурам. Например, расчет предсказывает для молекулы аммиака NH_3 тригональную структуру, очень близкую к плоской. Возможное разумное объяснение состоит в том, что в плоской структуре неподеленная пара электронов находится на орбитали азота, имеющей чистый p -тип; эта орбиталь не может смешиваться с d -функциями, имеющими более высокий угловой момент; в то же время при неплоской структуре орбиталь неподеленной пары имеет смешанный sp -тип, и для нее гибридизация с d -функциями может приводить к дополнительной стабилизации. Второй недостаток хартри-фоковских расчетов на валентно-расщепленных базисах — преувеличение степени полярности, мерой которой служит величина электрического дипольного момента. Это обстоятельство также можно объяснить тем, что в расчетах орбитали неподеленных пар имеют чистый p -тип. Так например, $3p\pi$ -орбитали неподеленных пар в HCl, если разрешить их гибридизацию с $d\pi$ -функциями, вероятно, получатся поляризованными в направлении водорода, в результате чего предсказываемое значение дипольного момента уменьшится.

Модели, основанные на приближении Хартри – Фока, работают значительно лучше, если включить в базис по одному набору несгруппированных d -функций на каждый тяжелый атом (т.е. кроме атомов водорода). Такой базис обозначается как 6-31G* или 6-31G(d) [10, 11]. Если же добавить в базис еще и по одному набору несгруппированных p -функций на каждый атом водорода, то такой базис обозначается как 6-31G** или 6-31G(d, p). Эти дополнительные базисные функции называются *поляризационными* функциями. Полная модель с базисом 6-31G* обозначается, соответственно, как HF/6-31G*. Другие важные примеры расширения базисного набора: введение поляризационных функций с еще более высокими угловыми моментами (например, базис 6-31G(2df, p), который содержит два набора d -функций и

набор f -функций на каждый тяжелый атом, а также один набор p -функций на каждый атом водорода); использование диффузных функций, которые особенно полезны для анионов и возбужденных электронных состояний. В этом случае базис обозначается дополнительным знаком "+", например, 6-31G+(d).

Хартри-фоковская модель HF/6-31G* оказалась весьма полезной для описания конформаций молекул. Подтверждения ее эффективности в этом и других аспектах приводятся в книге [12]. Эта модель очень хорошо описывает отличия различных изомеров органических молекул в тех случаях, когда не происходит существенных изменений в длинах связей. В работе [13] эта модель была успешно применена для исследования потенциалов внутреннего вращения вокруг одинарных связей. В качестве конкретного примера можно привести аномальный эффект в химии углеводов, который не удавалось правильно объяснить до тех пор, пока не были проведены исследования взаимодействия потенциалов внутреннего вращения вокруг геминальных одинарных связей C–O с помощью метода HF/6-31G* [14].

4. Модели с учетом корреляции

Существенный скрытый дефект метода Хартри–Фока состоит при пренебрежении электронной корреляцией в движении электронов с антипараллельными спинами ($\alpha\beta$ -корреляция). Уже в самом начале становления квантовой химии теоретики понимали, что при пренебрежении корреляцией энергия диссоциации (т.е. разрыва) связей получается сильно заниженной. Качественно это можно понять, рассматривая процесс полной гомолитической диссоциации связи, когда один электрон остается на одном центре, а второй — на другом. Если движение этих двух электронов нескоррелировано, то существует некоторая отличная от нуля вероятность, что они оба останутся на одном и том же центре.

При использовании однодетерминантных волновых функций неявно подразумевается пренебрежение электронной $\alpha\beta$ -корреляцией; работа с уточненными волновыми функциями неизбежно означает использование нескольких детерминантов. В наиболее практичных подходах, учитывающих корреляцию, сначала строится детерминант Хартри–Фока, а затем — его линейные комбинации с другими детерминантами. Особенно удобно строить дополнительные детерминанты из незаполненных, или виртуальных молекулярных орбиталей, которые являются собственными функциями оператора Фока, соответствующими более высоким энергиям. Если используется некоторый конечный базис для задачи с $2n$ электронами и N декартовыми базисными функциями, то получается $N - n$ виртуальных орбиталей, которые могут быть заняты электронами со спином α или β .

Здесь удобно несколько изменить обозначения и перейти к другим базисным функциям — *спин-орбиталам*, которые представляют собой произведения декартовых базисных функций на спиновые функции α или β . Теперь N — это размер базиса спин-орбиталей (который в два раза больше числа прежних базисных функций), а n — полное число электронов. Такие обозначения позволяют описывать как спин-ограниченный, так и спин-неограниченный случай. Будем использовать индексы i, j, k, \dots для заполненных спин-орбиталей, а a, b, c, \dots — для виртуальных, в этом случае однодетерминантные

функции, построенные на фоковских орбиталях, можно подразделить на исходную (т.е. хартри-фоковскую) Ψ_0 , однократно возбужденные Ψ_i^a , двукратно возбужденные Ψ_{ij}^{ab} и т.д. Тогда полную многодетерминантную функцию можно записать в следующем виде:

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{ia} a_i^a\Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (12)$$

Коэффициенты a можно определить вариационным методом, минимизируя вычисляемую энергию. Это метод *конфигурационного взаимодействия* (КВ) — configuration interaction (CI). Если добавлены только однократно возбужденные детерминанты, то понижения энергии не происходит, так как заполненные орбитали уже оптимизированы. В простейшей эффективной форме метода CI в формуле (12) учитываются только двукратно (double) возбужденные детерминанты. Этот метод обычно обозначают как CID. Если однократно возбужденные (single) определители также учтены, то это метод CISD. Описанные варианты метода конфигурационного взаимодействия были впервые реализованы в виде итерационных схем примерно в 1970 г. и до сих пор часто используются в практических расчетах. Если в разложение включены все возможные возбуждения, что приводит к большому, но конечному базису (при использовании конечного базисного набора), то это метод полного конфигурационного взаимодействия, или FCI (full configuration interaction). Хотя в принципе желательно использовать процедуру FCI, обычно она требует слишком больших вычислительных затрат, за исключением случая очень малых систем.

При задании стандартного базиса модели CID и CISD являются хорошо определенными, тем не менее, они имеют некоторые серьезные недостатки. Это связано с *размерной согласованностью*. Если некоторый метод, например CID, применяется к двум полностью изолированным системам, то полученная в результате энергия *не равна* сумме энергий, полученных в результате применения того же метода к каждой системе в отдельности. Если метод CID применяется, скажем, к двум изолированным атомам гелия, то волновая функция не учитывает *одновременного* возбуждения пар в каждом из атомов, поскольку такое возбуждение является строго четырехкратным. Этот недостаток моделей CID и CISD, очевидно, должен приводить к неудовлетворительному описанию больших молекул и взаимодействующих систем.

Второй основной метод учета электронной корреляции состоит в использовании теории возмущений. Предположим, что мы определили возмущенный гамильтониан как

$$H(\lambda) = F_0 + \lambda\{H - F_0\}, \quad (13)$$

где F_0 — гамильтониан Фока (для которого однодетерминантные в (12) функции являются точными собственными функциями), тогда Ψ_0 — волновая функция при $\lambda = 0$, а точная Ψ (FCI-функция) получается при $\lambda = 1$. Далее применяется следующая процедура: вычисляемую энергию разлагают по степеням λ :

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots, \quad (14)$$

полученный ряд обрезают на некотором слагаемом и затем полагают $\lambda = 1$. Этот метод теории возмущений был впервые предложен Мёллером и Плессе [15]; для него

часто используют обозначение MP_n , которое означает, что ряд обрывается на члене порядка n . Энергия ($E_0 + E_1$) в приближении $MP1$ тождественно равна хартри-фоковскому значению. $MP2$ — простейшее используемое на практике приближение для учета электронной корреляции; оно включает только эффекты двукратных возбуждений. В третьем порядке $MP3$ также учитывает только двукратные возбуждения. В 4-м порядке приближение $MP4$ описывает (косвенные) эффекты однократных возбуждений, основную часть 3-кратных и, до известной степени, некоторых 4-кратных.

Если вычисления выполняются полностью до любого заданного порядка, теория Мёллера–Плессе является размерно-согласованной. Проблема заключается в том, что при возрастании порядка выражения для удержанных членов оказываются алгебраически сложными, и их расчет становится все более трудоемким. В самом деле, при использовании метода Хартри–Фока (без введения приближений для интегралов) затраты времени пропорциональны N^4 , для $MP2$ — N^5 , для $MP3$ — N^6 и для $MP4$ — N^7 . Учет вкладов трехкратных возбуждений в энергию $MP4$ является наиболее трудоемким, и обычно применимость теории Мёллера–Плессе ограничивается этим уровнем. Модели $MP2$, $MP3$ и $MP4$, реализованные несколькими группами в 1970-е годы, были включены в программу GAUSSIAN [16, 17].

Третий общий подход к учету электронной корреляции, впервые введенный в квантовую химию Чижеком [18], заключается в использовании методов *связанных кластеров*. Если волновую функцию в приближении конфигурационного взаимодействия CID записать в виде

$$\Psi = (1 + T_2)\Psi_0, \quad (15)$$

где T_2 — оператор, определяющий все двукратные возбуждения с неопределенными коэффициентами, то соответствующая функция в приближении связанных кластеров (coupled clusters – double, CCD) есть

$$\Psi = \exp(T_2)\Psi_0. \quad (16)$$

Коэффициенты CCD определяются не вариационным методом, а из условия, что проекции $(H - E)\Psi$ на Ψ_0 и на все Ψ_{ij}^{ab} должны быть нулевыми. Этот метод впервые был реализован в 1978 г. [19–21]. Однократные возбуждения учитываются путем использования оператора $\exp(T_1 + T_2)$ вместо $\exp(T_2)$. Таким образом получаем модель CCSD [22, 23].

В отличие от модели CISD модель CCSD является размерно-согласованной; она требует затрат времени порядка N^6 , как и для модели CISD. Поскольку энергия вычисляется не вариационным путем, она более не является верхней границей для точного результата, но обычно считают, что достижение размерной согласованности более важно. Другой, несколько более простой метод — это приближение квадратичного (quadratic) конфигурационного взаимодействия (QCISD). Оно также является размерно-согласованным и может рассматриваться как промежуточное приближение между CISD и CCSD.

В методах QCISD и CCSD не принимаются во внимание эффекты трехкратных возбуждений, которые, как известно из расчетов в приближении $MP4$, являются существенными. Удобный способ учесть трехкратные возбуждения заключается в следующем: сначала выпол-

няют вычисления итерационным методом QCISD или методом CCSD, а затем проводят однократный расчет эффектов трехкратных (triple) возбуждений, используя уже полученные амплитуды однократных и двукратных возбуждений. Это методы QCISD(T) и CCSD(T) [24, 25]. Третий родственный метод — приближение Бракнера (Brueckner) с учетом двукратных возбуждений — BD(T) [26], в котором исходные занятые орбитали видоизменяются таким образом, что примесь однократных возбуждений становится равной нулю. Эти три метода превосходят $MP4$ в том отношении, что когда в них энергия разлагается в ряд Мёллера–Плессе, то достигается полное согласие с разложением FCI до 4-го порядка, причем учитываются также и многие другие члены более высоких порядков [27]. Фактически методы QCISD, CCSD и BD имеют еще одно дополнительное преимущество: они являются абсолютно точными для составных двухэлектронных систем, таких как совокупность изолированных атомов гелия.

При использовании методов QCISD(T) и CCSD(T) время вычислений растет как N^6 для итерационных процедур и как N^7 для последующего однократного расчета. Это наиболее сложные методы учета корреляции, однако они достаточно просты для того, чтобы их можно было в настоящее время использовать в универсальных теоретических моделях общего типа.

5. Расчет энергии в универсальных моделях

В последние годы были развиты модели, позволяющие рассчитывать энергию химических систем с точностью, приближающейся к той, которая достигнута в хороших экспериментальных работах. Описание моделей, данное в двух предыдущих разделах, показывает, что существуют две основные характеристики моделей: базисный набор и степень учета корреляции. Для удобства имеющиеся возможности представлены в табл. 1 в виде двумерной *схемы моделей*. Различные корреляционные методы представлены в таблице по горизонтали в порядке возрастания сложности слева направо. Базисные наборы расположены по вертикали, причем степень их гибкости возрастает сверху вниз. Справа представлен метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI), который дает полное решение *на конечном пространстве, определяемом данным базисом*. В нижней строке таблицы мы имеем (в принципе, но не на практике) результаты применения полного базисного набора. В правой нижней ячейке показано, что применение полного базисного набора вместе с полным конфигурацион-

Таблица 1. Общая схема моделей (обозначение QCI относится к QCISD(T))

Базис	HF	MP2	MP3	MP4	QCI	FCI
STO-3G						
6-31G						
6-31G(d)						
6-31 + G(d)						
6-311 + G(d)						
6-311 + G(2df)						
∞						УШ

ным взаимодействием соответствует точному решению нерелятивистского уравнения Шрёдингера (УШ).

Каждая незаполненная ячейка этой таблицы представляет одну из строго определенных, размерно-согласованных теоретических моделей, свойства которых были описаны в разделе 2. Ясно, что мы можем протестировать любую ячейку и определить, как далеко нам надо продвинуться из верхней левой части таблицы в правую нижнюю для достижения приемлемого согласия теории с экспериментом. В конце концов, коль скоро основные предположения квантовой механики справедливы, соответствующее быстрое действие со временем будет достигнуто.

При практическом использовании универсальных моделей общего типа приходится, как правило, прибегать к различным компромиссам, чтобы расширить область их применимости. Если главной целью является предсказание величины энергии, то обычно выполняется оптимизация геометрии (например, для определения равновесной структуры) на одном из нижних уровней теории, а затем уже проводятся окончательные, более трудоемкие расчеты на более высоком уровне. Для составных моделей такого типа введено удобное обозначение "модель 1//модель 2", которое означает, что расчеты по модели 1 проводятся в одной точке, а именно, для геометрической структуры, определенной по модели 2.

Для иллюстрации этих идей приведем частичное описание недавно опубликованной модели G3 [28], используемой для расчета энергий молекул. Она представляет собой усовершенствование предыдущих моделей G1 и G2, которые разрабатывались на протяжении более чем 10 лет [29, 30]. Основные этапы вычислений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Схема модели G3 (обозначение QCI относится к QCISD(T))

Базис	HF	MP2	MP4	QCI
6-31G(d)	частоты	оптимизация геометрии	2	3
6-31 + G(d)		4	5	
6-31G(2df, p)		6	7	
G3large		8		E

В дополнение к стандартным, уже перечисленным базисам добавлен большой базис (G3large), который дает гибкое описание всего пространства с включением внутренних оболочек. Этот базис так велик, что за разумное время возможны только расчеты в приближении MP2. В модели G3 геометрические структуры определяются на уровне MP2/6-31G(d) [31] (см. табл. 2). Затем выполняется последовательность уточняющих расчетов в одной точке на уровне QCI/G3large с целью вычисления потенциальной энергии, при этом предполагается, что вклады некоторых уточняющих этапов расчета аддитивны. Фактически используется следующая формула:

$$E = 2 + (3 - 2) + (5 - 2) + (7 - 2) + (8 - 1) - (4 - 1) - (6 - 1). \quad (17)$$

Ранее было показано [32], что аддитивность такого типа является достаточно точной. (Следует отметить, что все расчеты в моделях, учитывающих корреляцию, кроме

полной модели MP2/G3large выполняются в приближении "замороженного остова" (frozen core approximation), когда рассматривается только взаимодействие между валентными электронами.)

Существенный вклад в полную энергию молекулы вносит энергия нулевых колебаний. В теории G3 она определяется из гармонических частот, которые вычисляются на уровне HF/6-31G(d) (верхняя левая ячейка табл. 2) и затем умножаются на эмпирический множитель 0,8929 (известно, что метод Хартри–Фока систематически завышает значения частот [33]). Сверх того, вводится некоторая малая поправка для учета спин-орбитального расщепления в изолированных атомах, полученная из экспериментальных данных [34].

Расчеты на описанном уровне теории воспроизводят с приемлемой точностью различные энергетические разности, например, энергии диссоциации и потенциалы ионизации. Имеется, тем не менее, одна существенная систематическая ошибка, а именно, энергия связи всегда оказывается заниженной. Возможное разумное объяснение этого факта заключается в том, что причиной является, главным образом, использование малых базисных наборов. Для точного описания "каспа" волновой функции, когда электроны с противоположно направленными спинами оказываются в одной и той же точке пространства, необходимы базисные наборы, включающие функции с более высокими значениями углового момента. Другая причина состоит в том, что симметрия молекул ниже, чем симметрия атомов, и пренебрежение базисными функциями с высшими угловыми моментами опять-таки способствует тому, что атомные энергии оказываются предпочтительнее молекулярных.

Эти трудности можно частично преодолеть, если ввести *малые* эмпирические поправки, которые зависят от числа электронов и являются различными для атомов и для молекул. Теория в результате становится полуэмпирической или, пожалуй, "немножко эмпирической", поскольку введенные параметры являются малыми и их происхождение отчасти понятно. Эти поправки более высокого уровня (higher-level corrections, HLC) для молекул имеют вид $-An_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta})$, а для атомов (включая ионы) $-Cn_{\beta} - D(n_{\alpha} - n_{\beta})$. Здесь n_{α} и n_{β} — числа электронов со спином α и со спином β , соответственно, причем $n_{\alpha} \geq n_{\beta}$. На этом завершается описание полной энергии атома или молекулы в модели G3.

Параметры A , B , C , D определены в процессе проверки адекватности данной модели. Проверка выполнена с использованием большого количества (299) экспериментальных разностей энергий для молекул, достигающих размера бензола (42 электрона). Этот набор данных включал в себя 148 теплот образования, полученных из теплот атомизации, 85 потенциалов ионизации, 58 величин сродства к электрону и 8 значений сродства к протону. Считается, что все эти экспериментальные результаты известны с точностью 1 ккал моль⁻¹ или выше. Значения параметров A , B , C , D определены путем минимизации среднего абсолютного отклонения теории от эксперимента. Они равны 6,386, 2,977, 6,219 и 1,185 (в единицах миллихартри). Полученное таким образом среднее отклонение составляет 1,02 ккал моль⁻¹, что близко к целевой точности. Соответствующее среднеквадратичное отклонение, которое ставит акцент на погрешности наиболее сильно отклоняющихся величин по сравнению с вышеописанной

процедурой, составляет 1,45 ккал моль⁻¹. Впрочем, почти 88 % отклонений в модели G3 попадает в область от -2,0 до +2,0 ккал моль⁻¹. Это намного лучше, чем для старых моделей G1 и G2, в которых использовались меньшие по размеру базы экспериментальных данных.

Следует упомянуть наихудшие результаты. Наибольшие абсолютные отклонения составляют: 4,9 ккал моль⁻¹ для теплоты образования (C₂F₄), 7,0 ккал моль⁻¹ для потенциалов ионизации (B₂F₄), 4,2 ккал моль⁻¹ для сродства к электрону (NH) и 1,8 ккал моль⁻¹ для сродства к протону (PH₃ и SH₃).

6. Заключение

Характеризуя современное состояние неэмпирических квантово-химических моделей, можно сказать, что достигнуты некоторые успехи на пути приближения их предсказательной силы к экспериментальной точности. Для малых молекул, содержащих до 50 электронов, точность расчетов не очень далека от целевой точности, равной 1 ккал моль⁻¹. Однако модель G3 требует дальнейшей доработки, так как у нее остается еще ряд недостатков:

1. Использование эмпирической поправки, которая зависит только от числа электронов, нежелательно. В результате этого модель в каком-то смысле теряет непрерывность. Например, если одна связь оказывается разорванной, то в некоторой точке разность спаренных и неспаренных электронов должна измениться, что приводит к скачку потенциала на поверхности потенциальной энергии. Точно так же можно подвергнуть критике и то, что для атомов и для молекул используются различные параметры. Вероятно, здесь необходим какой-то вид экстраполяции, но было бы гораздо лучше, если бы при этом сохранялась непрерывность и дифференцируемость.

2. Геометрические структуры в модели G3 рассчитываются в приближении MP2/6-31G(d), что, как известно, приводит к значительным ошибкам в их определении [31]. Этим отчасти объясняется низкая точность расчета энергий в некоторых случаях. Ясно, что предпочтительнее использовать такой метод, который воспроизводил бы известные длины связей и валентные углы с большей точностью.

3. В модели G3 не учитываются релятивистские эффекты. Известно, что полная энергия молекулы существенным образом зависит от релятивистских поправок, в особенности для электронов внутренних оболочек. Однако при описании процессов типа диссоциации связей ошибки в значительной степени сокращаются. Тем не менее ясно, что релятивистские вклады в химические процессы надо как-то учитывать.

4. Применимость модели G3 к большим системам в настоящее время ограничивается тем, что вычисление членов с трехкратными возбуждениями обходится в этом случае очень дорого, так как время, необходимое для их расчета, возрастает пропорционально 7-й степени размера системы. Эти члены малы по величине, но ими все же нельзя пренебречь. Желательно было бы иметь более простую процедуру расчета трехэлектронных эффектов.

В заключение следует сделать краткое замечание о моделях на основе теории функционала плотности (ТФП) — density functional theory (DFT). В этих методах

двухэлектронные взаимодействия не рассматриваются явно, они, скорее, учитываются через свойства одноэлектронной плотности. Это приводит к меньшим вычислительным затратам и, следовательно, к более широкой области применимости. Теория функционала плотности в ее современном виде также в значительной степени включает эмпирическую параметризацию, иногда на основе тех же самых экспериментальных данных. В настоящее время принципиальная ограниченность моделей DFT заключается в том, что не существует четкого маршрута их сходимости к правильному ответу, сравнимого со схемой неэмпирических моделей, представленной в табл. 1. Взаимодействие этих двух групп химиков-теоретиков — многообещающее направление будущего прогресса.

Перевела с англ. М.В. Магницкая
Научный консультант перевода Н.Ф. Степанов

Список литературы

1. Roothaan C C *J. Rev. Mod. Phys.* **23** 69 (1951)
2. Pople J A, Nesbet R K *J. Chem. Phys.* **22** 571 (1954)
3. Parr R G *J. Chem. Phys.* **20** 1499 (1952)
4. Pariser R, Parr R G *J. Chem. Phys.* **21** 466, 767 (1953)
5. Pople J A *Trans. Faraday Soc.* **49** 1375 (1953)
6. Pople J A, Santry D P, Segal G A *J. Chem. Phys.* **43** S129 (1965); Pople J A, Segal G A *J. Chem. Phys.* **43** S136 (1965)
7. Boys S F *Proc. R. Soc. London Ser. A* **200** 542 (1950)
8. Pople J A, Hehre W J *Comput. Phys.* **27** 161 (1978)
9. Hehre W J, Stewart R F, Pople J A *J. Chem. Phys.* **51** 2657 (1969)
10. Hariharan P C, Pople J A *Theor. Chim. Acta* **28** 213 (1973)
11. Francl M M, Pietro W J, Hehre W J, Binkley J S, Gordon M S, DeFrees D J, Pople J A *J. Chem. Phys.* **77** 3654 (1982)
12. Hehre W J, Radom L, Schleyer P v R, Pople J A *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (New York: Wiley, 1986)
13. Radom L, Hehre W J, Pople J A *J. Am. Chem. Soc.* **93** 289 (1971); Ditchfield R, Hehre W J, Pople J A *J. Chem. Phys.* **54** 724 (1971)
14. Jeffrey G A, Pople J A, Radom L *Carbohydr. Res.* **25** 117 (1972)
15. Møller Chr, Plesset M S *Phys. Rev.* **46** 618 (1934)
16. Krishnan R, Pople J A *Int. J. Quantum Chem.* **14** 91 (1978)
17. Krishnan R, Frisch M J, Pople J A *J. Chem. Phys.* **72** 4244 (1980)
18. Cizek J *J. Chem. Phys.* **45** 4256 (1966)
19. Pople J A, Krishnan R, Schlegel H B, Binkley J S *Int. J. Quantum Chem.* **14** 545 (1978)
20. Bartlett R J, Purvis G D *Int. J. Quantum Chem.* **14** 561 (1978)
21. Taylor P R, Bacskay G B, Hush N S, Hurlley A C *Chem. Phys. Lett.* **41** 444 (1976)
22. Purvis G D, Bartlett R J *J. Chem. Phys.* **76** 1910 (1982)
23. Scuseria G E, Scheiner A C, Lee T J, Rice J E, Schaefer H F *J. Chem. Phys.* **86** 2881 (1987)
24. Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K *J. Chem. Phys.* **87** 5968 (1987)
25. Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M *Chem. Phys. Lett.* **157** 479 (1989)
26. Handy N C, Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K, Trucks G W *Chem. Phys. Lett.* **164** 185 (1989)
27. Raghavachari K, Pople J A, Replogle E S, Head-Gordon M *J. Phys. Chem.* **94** 5579 (1990)
28. Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, Rassolov V, Pople J A *J. Chem. Phys.* **109** 7764 (1998)
29. Curtiss L A, Jones C, Trucks G W, Raghavachari K, Pople J A *J. Chem. Phys.* **93** 2537 (1990)
30. Curtiss L A, Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A *J. Chem. Phys.* **94** 7221 (1991)
31. DeFrees D J, Levi B A, Pollack S K, Hehre W J, Binkley J S, Pople J A *J. Am. Chem. Soc.* **101** 4085 (1979)
32. Curtiss L A, Carpenter J E, Raghavachari K, Pople J A *J. Chem. Phys.* **96** 9030 (1992)
33. Pople J A, Schlegel H B, Raghavachari K, DeFrees D J, Binkley J S, Frisch M J, Whiteside R A, Hout R F, Hehre W J *Int. J. Quantum Chem.* **15** 269 (1981)
34. Moore C, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ 467 (1952)