

УДК 530.145+54

Квантовая химия сегодня

Н. Ф. Степанов, Ю. В. Новаковская

НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ СТЕПАНОВ — доктор физико-математических наук, профессор, действительный член РАЕН, заведующий лабораторией строения и квантовой механики молекул кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: квантовая химия, теория строения молекул.

ЮЛИЯ ВАДИМОВНА НОВАКОВСКАЯ — кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: квантовая химия и динамика кластерных систем.

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, тел. (495)939-24-13, E-mail nifest@classic.chem.msu.ru

Введение

Развитие квантовой химии за последние десятилетия характеризуется не только значительным увеличением круга исследуемых объектов, но и расширением сферы ее интересов. Прежде всего следует отметить развитие направления, связанного с изучением динамики превращений молекулярных систем и с более детальным изучением поверхностей потенциальной энергии в приложении к динамическим задачам.

Быстрый рост числа прикладных и фундаментальных проблем в области исследования нанобъектов и разработки нанотехнологий потребовал создания теоретического аппарата для интерпретации и предсказания свойств таких объектов, для выяснения механизма функционирования активных центров в гетерогенном катализе и в биомолекулярных системах, для изучения влияния ассоциации молекул и образования кластеров в различных конденсированных средах, в том числе в атмосфере. Исследование же динамических свойств требует высокоточных расчетов потенциальных поверхностей основного и возбужденных состояний системы, поскольку при решении практически всех этих задач необходим одновременный учет нескольких потенциальных поверхностей, их пересечений либо псевдопересечений, что выходит за рамки адиабатического приближения. И если раньше сфера интересов квантовой химии была в основном ограничена электронным строением молекул и структурными характеристиками их стационарных состояний (формировавших базу всех последующих рассуждений), то в настоящее время одним из основных направлений развития квантовой химии стало квантовохимическое рассмотрение поведения ядерной подсистемы молекулы.

На протяжении длительного времени главной задачей в квантовой химии было развитие адекватных методов количественного решения электронного

уравнения, т.е. корректного описания электронного строения молекул. Сейчас же наступил период некоторого затишья в поиске новых методов решения, по крайней мере, стационарных задач. В заметной степени интерес сместился к анализу результатов расчетов. Это связано как с высоким уровнем уже разработанных методов, так и с доступностью созданного на их основе программного обеспечения, постоянно обновляемого и совершенствуемого, а также с ростом возможностей вычислительной техники. Тем не менее, обсуждая современное состояние квантовой химии, необходимо прежде всего остановиться на ее методическом аппарате.

Неэмпирические квантовохимические методы

Основную проблему при описании многоэлектронных систем составляет корректная аппроксимация N -электронной волновой функции, которую можно представить разложением по произведениям одноэлектронных функций:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1,\dots,k_N} C_{k_1,\dots,k_N} \psi_{k_1}(1)\psi_{k_2}(2)\dots\psi_{k_N}(N) \quad (1)$$

где $\psi_{k_i}(i)$ — k_i -ая функция, зависящая от переменных i -го электрона.

Однако корректным это представление является лишь в том случае, если $\{\psi_{k_i}(i)\}$ — полный (бесконечный) набор функций, описывающих состояние i -ой частицы. Но даже если бы существовал способ определения этих функций, работать с бесконечными разложениями на практике невозможно. Поэтому основная задача, на решение которой на протяжении уже 80 лет направлены усилия квантовых химиков, — это найти способ построения оптимального конечного разложения функции $\Phi(1,2,\dots,N)$. При этом основные идеи, используемые и в современных квантовохи-

мических подходах, были сформулированы еще в первой половине XX века.

Суть этих идей в том, что, если при аппроксимации функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$ мы ограничиваемся конечным числом членов в уравнении (1), то и сами функции $\{\psi_{k_i}\}$ могут быть приближены линейными комбинациями некоторых известных (базисных) функций:

$$\psi_{k_i} = \sum_m b_{k,m} \chi_m \quad (2)$$

так что

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1,\dots,k_N} \sum_{m_1,\dots,m_N} C_{k_1,\dots,k_N} b_{k_1,m_1} \dots b_{k_N,m_N} \chi_{m_1} \sigma_{m_1} (1) \chi_{m_2} \sigma_{m_2} (2) \dots \chi_{m_N} \sigma_{m_N} (N) \quad (3)$$

где χ_{m_k} — одноэлектронные функции пространственных переменных (орбитали); σ_{m_k} — спиновые функции (α или β).

За прошедшие три четверти века много усилий исследователей было потрачено на построение «оптимальных» наборов таких функций [1–17]. В настоящее время существует большое число стандартизованных базисных наборов, которые включают либо непосредственно гауссовы функции, центрированные на ядрах атомов молекул, либо линейные комбинации этих функций с фиксированными коэффициентами. Наборы могут быть весьма широкими и помимо основных функций разного уровня сложности включать по несколько поляризационных и диффузных функций на каждом центре, быть корреляционно согласованными (см. далее) и т. д. Существенной их особенностью является, однако, жесткая стандартизация, что, с одной стороны, полезно при сравнении результатов расчетов для разных систем, а с другой — приводит к необходимости иметь в распоряжении множество наборов, отвечающих тем или иным целям расчета, и, что более важно, — иметь достаточно четкое представление о том, при решении каких задач какими базисами пользоваться.

Так, описание слабосвязанных, особенно анионных, систем или частиц с очень диффузным распределением электронной плотности (например, метастабильных радикалов) требует расширения базиса функциями, центрированными в межъядерном пространстве, т. е. в областях предполагаемой локализации электронов. Заметим, что с помощью таких функций, если они центрированы между ядрами атомов, можно существенно улучшить описание того, что в классической химии принято называть химической связью соответствующих частиц (функции такого типа поэтому называют связевыми).

В случае атомов элементов третьего и последующих периодов состояние остовных электронов оказывается существенно иным, чем в одноэлектронном атоме — начинают проявляться релятивистские эффекты. Чтобы учесть их, не выходя за рамки обычного нерелятивистского приближения (по-прежнему вполне приемлемого для валентных электронов), остовные электроны «исключают» из функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$, заменяя их так называемым эффективным (специально определенным в релятивистских расчетах атомов) остовным потенциалом, который воспроизводит создаваемое ими поле, действующее на

валентные электроны. Способов построения релятивистских остовных потенциалов тоже немало и, как и базисы атомных функций, они имеют определенные границы применимости.

Два основных варианта формирования набора произведений $\chi_{m_1} \chi_{m_2} \dots \chi_{m_N}$, берущих начало в работах Слейтера, а также Гайтлера и Лондона, сводятся к построению однодетерминантных функций и последующему переходу к конфигурационным функциям состояния и их линейным комбинациям — *методы молекулярных орбиталей*, *Хартри—Фока* и др., либо к введению спин-спроектированных двухэлектронных функций (частного варианта геминалей) и последующего построения многоэлектронных функций (различные варианты метода валентных схем).

Оба эти варианта записи многоэлектронных функций (в силу достаточно жесткой формы) имеют один серьезный недостаток: вопреки реальному кулоновскому отталкиванию электронов существует ненулевая вероятность нахождения пары электронов очень близко друг к другу. Это приводит к завышению энергии молекулярных систем по сравнению с их истинными значениями, отвечающими полным разложениям функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$ (уравнение 1). Отличие энергии по оценке метода Хартри—Фока (E^{HF}) от истинных значений принято называть энергией электронной корреляции (E^{cor}), поскольку именно неучет, а точнее, лишь частичный учет, скоррелированности состояний отдельных электронов и порождает указанные отклонения.

Для того чтобы учесть эту корреляцию и получить более близкие к истинным оценки энергии, расширяют (делают более гибкими) аппроксимации функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$. В методе валентных схем этого добиваются сначала просто заменой функций χ_m линейными комбинациями базисных функций, коэффициенты в которых определяются вариационным методом из условия минимума энергии. Это так называемый *обобщенный метод валентных схем* (generalized valence bond method, GVB) [18]. Затем переходят к линейным комбинациям таких многоэлектронных функций, каждая из которых отвечает своему набору геминалей. Этот подход приводит к *методу конфигурационного взаимодействия* (configuration interaction, CI) на функциях обобщенного метода валентных схем (CI GVB).

Уточняя функции метода Хартри—Фока, идут по тому же пути, вводя линейные комбинации определителей, построенных из одноэлектронных функций, найденных методом Хартри—Фока:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = C_0 \Phi^{HF} + \sum_{i,m} C_i^m (\Phi^{HF})_i^m + \sum_{i<j,m<n} C_{ij}^{mn} (\Phi^{HF})_{ij}^{mn} + \dots \quad (4)$$

где $(\Phi^{HF})_i^m$ — определитель, в котором функция ψ_i (занятая молекулярная орбиталь) исходного определителя Φ^{HF} заменена на функцию ψ_m (вакантную орбиталь); $(\Phi^{HF})_{ij}^{mn}$ — определитель, в котором две функции ψ_i и ψ_j заменены на функции ψ_m и ψ_n ; и т. д.

Если при этом фиксируют коэффициенты в разложении функций ψ_k по базисным функциям, а коэффициенты C^0 , C_j^m , C_{ij}^{mn} ... варьируют, то получают метод конфигурационного взаимодействия, а если варьируют еще и сами функции ψ_k , приходят к *многоконфигурационному методу самосогласованного поля*, МКССП (multiconfigurational self-consistent field, MCSCF) [19–26]. Заметим, что функции обобщенного метода валентных схем фактически эквивалентны функциям одного из вариантов метода МКССП.

Учет корреляционных эффектов на основе прямого метода конфигурационного взаимодействия оказывается зачастую не очень результативен по двум причинам: из-за его экстенсивного характера и из-за отсутствия размерной согласованности в тех случаях, когда не учитывается весь возможный набор конфигурационных функций состояния, т.е. из-за неправильного поведения волновой функции и рассчитываемых свойств при изменении размера системы (либо при диссоциации на подсистемы, либо при ассоциации ранее независимых частиц).

Размерная согласованность не играет заметной роли при описании систем вблизи положений устойчивого равновесия, однако по мере расширения областей потенциальных поверхностей, что необходимо прежде всего для решения динамических задач, проблема размерной согласованности становится все более актуальной.

Эта проблема может быть устранена полностью или частично при использовании многоконфигурационного метода самосогласованного поля в варианте полного активного пространства (когда учитываются все возможные возбуждения в пределах выбранного пространства орбиталей), либо обобщенных вариантов метода валентных схем. К сожалению, эти подходы, как правило, довольно трудоемки, а потому подчас заменяются более простыми по реализации методами.

Так, если коэффициент C^0 в уравнении (4) значительно превосходит все остальные (C_i^m , C_{ij}^{mn} ...), то функцию $\Phi(1, 2, \dots, N)$ можно представить в виде:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \Phi^{HF} + \sum_{i,m} c_i^m (\Phi^{HF})_i^m + \sum_{i<j, m<n} c_{ij}^{mn} (\Phi^{HF})_{ij}^{mn} + \dots \quad (5)$$

т.е. ввести так называемое условие промежуточной нормировки $\langle \Phi | \Phi^{HF} \rangle = 1$ (которое означает лишь, что функция $\Phi(1, 2, \dots, N)$ нормирована не на единицу). При подстановке функции (5) в выражение для энергии электронной корреляции и при учете особенностей матричных элементов электронного оператора Гамильтона \hat{H}_e на определителях Слейтера с точностью до членов более высокого порядка малости эта энергия оказывается равной

$$E^{cor} = E - E^{HF} = \sum_{i<j, m<n} c_{ij}^{mn} \langle \Phi^{HF} | \hat{H}_e | (\Phi^{HF})_{ij}^{mn} \rangle \quad (6)$$

т.е. энергия электронной корреляции определяется в основном лишь вкладами двукратно возбужденных функций. Конечно, коэффициенты c_{ij}^{mn} зависят и от вкладов всех остальных функций, включенных в разложение (5), но результат (6) дает основания интерпретировать энергию электронной корреляции как суммарную энергию корреляции электронных пар:

$$e_{ij} = \sum_{m<n} c_{ij}^{mn} \langle \Phi^{HF} | \hat{H}_e | (\Phi^{HF})_{ij}^{mn} \rangle \quad (7)$$

Такое представление функции лежит в основе многих приближенных методов как вариационного, так и невариационного (теория возмущений) характера.

В рамках теории возмущений Рэля—Шрёдингера для определения поправок к функции Φ^{HF} невозмущенный гамильтониан \hat{H}_0 полагают равным сумме операторов Фока (каждый из которых есть оператор Гамильтона для электрона в поле всех ядер атомов и усредненном поле всех остальных электронов), а в качестве возмущения соответственно рассматривают разность $(\hat{H}_e - \hat{H}_0)$, зависящую только от межэлектронного взаимодействия. Уточнение функции Φ^{HF} (нахождение коэффициентов C_i^m , C_{ij}^{mn} ...) оказывается определенным именно межэлектронным взаимодействием. Такой подход приводит к *теории возмущений Мёллера—Плессе* (Möller—Plesset, MP) [27]. Чаще всего ограничиваются вторым порядком теории (MP2). Из более высоких порядков, если и используется, то четвертый, обозначаемый MP4. Поправка второго порядка по энергии определяется только двукратными возбуждениями относительно исходного хартри-фоковского определителя основного состояния. При этом размерная согласованность в рамках теории возмущений Мёллера—Плессе в основном достигается лишь при использовании приближения MP4.

Специфика подходов, опирающихся на различные формы теории возмущений [28–32], заключается в их невариационном характере, что исключает, как правило, возможность говорить об оценках «сверху» или «снизу» по энергии. К тому же при решении задач многоэлектронных систем подчас бывает сложно судить о сходимости (пусть даже асимптотической) соответствующих рядов.

Из подходов, концептуально близких к вариационному методу, простейший — *приближение независимых электронных пар* (independent electron pair approximation, IEPA) [33, 34]. В рамках этого приближения рассматривают корреляцию только для отдельных пар электронов, пренебрегая изменением состояний всех остальных $(N-2)$ электронов и описывая их функциями, определенными методом Хартри—Фока. Соответствующая функция Φ_{ij} выглядит следующим образом:

$$\Phi_{ij} = \Phi^{HF} + \sum_{m<n} c_{ij}^{mn} (\Phi^{HF})_{ij}^{mn} \quad (8)$$

где коэффициенты c_{ij}^{mn} определяют вариационным методом.

Энергия состояния Φ_{ij} есть сумма энергии Хартри—Фока и вклада e_{ij} в энергию электронной корреляции, обусловленного данной парой электронов. Полная энергия корреляции полагается аддитивной и равной

$$E^{cor} = \sum_{i<j} e_{ij} \quad (9)$$

Фактически это метод конфигурационного взаимодействия с учетом только двукратных возбуждений, KB2 (CI with doubles, CID), разделенный на независимые $N(N-1)/2$ подзадач, взаимосвязью которых

(т.е. соответствующими недиагональными блоками в матрице гамильтониана) пренебрегают. Это приближение наиболее приемлемо лишь для систем, состоящих из легких атомов. Но уже то, что идея оценивать энергию корреляции для как бы независимых пар электронов позволяет получать относительно разумные оценки, а полная энергия корреляции определяется в основном именно весами двукратно возбужденных функций (см. уравнение 6), наводит на мысль, что вариационную задачу метода конфигурационного взаимодействия (с учетом более чем двукратных возбуждений) можно переформулировать так, что варьируемыми будут лишь веса дву- (и одно-) кратно возбужденных функций.

Действительно, любое четырехкратное возбуждение $ijkl \rightarrow mnpq$ можно представить комбинациями двукратных возбуждений: $ij \rightarrow mn$ и $kl \rightarrow pq$, $ij \rightarrow mp$ и $kl \rightarrow nq$ и т.д. Следовательно, коэффициент c_{ijkl}^{mnpq} , с которым функция $(\Phi^{HF})_{ijkl}^{mnpq}$ входит в разложение (4), прежде всего может быть представлен линейной комбинацией произведений коэффициентов типа $c_{ij}^{mn}c_{kl}^{pq}$.

Точно такого же типа ситуация возникает в случае любого возбуждения четной кратности. Тогда при учете только максимум черытехкратных возбуждений функция $\Phi(1, 2, \dots, N)$ может быть записана в виде

$$\Phi(1,2,\dots,N) = (1 + \hat{T}_2 + \lambda \hat{T}_2^2 + \hat{T}_4) \Phi^{HF} \quad (10)$$

где

$$\hat{T}_2 = \sum_{i < j, m < n} c_{ij}^{mn} \hat{E}_{ij}^{mn} \quad (11)$$

$$\hat{T}_4 = \sum_{\substack{i < j, k < l \\ m < n, p < q}} c_{ijkl}^{mnpq} \hat{E}_{ij}^{mn} \hat{E}_{kl}^{pq} \quad (12)$$

\hat{E}_{ij}^{mn} — оператор двукратного возбуждения:

$$\hat{E}_{ij}^{mn} \Phi^{HF} = (\Phi^{HF})_{ij}^{mn} \quad (13)$$

и для коэффициентов c_{ijkl}^{mnpq} в качестве нуля отсчета служат величины

$$\frac{1}{2} (c_{ij}^{mn} c_{kl}^{pq} + c_{ij}^{pq} c_{kl}^{mn}),$$

соответствующие определенным слагаемым в выражении для оператора $\frac{1}{2} \hat{T}_2^2$. При $\lambda = \frac{1}{2}$ выражение (10)

для слагаемых с оператором $\frac{1}{2} \hat{T}_2^2$ представляет собой начальные члены ряда $e^{\hat{T}_2}$, что позволяет записать выражение для $\Phi(1, 2, \dots, N)$ в виде

$$\Phi(1,2,\dots,N) = e^{\hat{T}_2 + \hat{T}_4} \Phi^{HF} \quad (14)$$

с соответствующим (разностным) определением коэффициентов в представлении оператора \hat{T}_4 , а в общем случае — и операторов \hat{T}_6 , \hat{T}_8 и т.д.

При аппроксимации возбуждений нечетной кратности дополнительно нужно включить коэффициенты при однократно, трехкратно и т.д. возбужденных функциях c_i^m , c_{ijk}^{mnp} , т.е. записать функцию $\Phi(1, 2, \dots, N)$ в виде

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi^{HF} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 \dots) \Phi^{HF} \quad (15)$$

Выражения (10) и (15) называют кластерными разложениями функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$, поскольку рассмотрение сводится к введению «кластеров» из двух, трех и т.д. электронов. Метод соответственно носит название *приближения связанных кластеров* (coupled clusters approximation, CCA) [35] и обозначается CCD (coupled clusters with doubles), если во всех разложениях фигурируют только коэффициенты двукратно возбужденных функций, или CCSD (coupled clusters with singles and doubles), если базисом разложений служат одно- и двукратно возбужденные функции [36, 37].

К сожалению, такое «усовершенствование» имеет и негативную сторону — задача становится нелинейной и не является вариационной, ибо вся конструкция не удовлетворяет вариационному принципу. Но, что важно, метод независимых электронов пар и метод связанных кластеров — это размерно-согласованные приближения.

Поскольку в практической реализации метода CCA используют разложения вплоть до операторов возбуждения выбранной кратности, он является в некотором смысле аналогом теории возмущений, в рядах которой можно ограничиться поправками соответствующего порядка. Более того, поскольку в методе CCSDT (с учетом явных вкладов трехкратных возбуждений), логично развивающем и усовершенствующем приближение CCSD, уравнения оказываются слишком сложными, трехкратные возбуждения учитывают, как правило, в рамках «классической» теории возмущений (метод CCSD(T)).

Вообще, идея улучшить оценки, получаемые вариационными или конструктивно близкими к ним методами, с помощью поправок по теории возмущений весьма популярна. Так, наиболее полное описание системы, обеспечиваемое многоконfigurационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (complete active space MCSCF, CASSCF) [22], можно уточнить, используя функции метода CASSCF в качестве нулевого приближения. Невозмущенный гамильтониан представляют по аналогии с теорией возмущений Мёллера—Плессе в виде

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P} \hat{F} \hat{P} \quad (16)$$

где

$$\hat{F} = \sum_{p,q} F_{pq} \hat{E}_p^q \quad (17)$$

\hat{P}_0 и \hat{P} — проекторы соответственно на функцию метода Хартри—Фока и на пространство возбужденных определителей; F_{pq} — матричные элементы оператора, определяемые аналогично матричным элементам фокиана в выбранном базисе функций, но с модификацией двухчастичного вклада (отвечающего межэлектронному взаимодействию) весовыми множителями, которые соответствуют диагональным элементам одночастичной матрицы плотности в атомном базисе.

Такой подход обычно называют *теорией возмущений второго порядка на функциях полного активного пространства* (complete active space perturbation theory, CASPT2) [38, 39]. Если же весовые множители представляют собой элементы усредненной по состояниям одночастичной матрицы плотности, то

соответствующая реализация носит название *квази-вырожденной многоконфигурационной теории возмущений* (multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory, MCQDPT) [40].

Возвращаясь к методу ССА, заметим, что если в разложениях коэффициентов c_{ijkl}^{mnpq} по произведениям $c_{ab}^{\alpha\beta} c_{cd}^{\gamma\delta}$ ($a, b, c, d = i, j, k, l$ и $\alpha, \beta, \gamma, \delta = m, n, p, q$) оставить лишь $c_{ij}^{mn} c_{kl}^{pq}$ и $c_{ij}^{\alpha\beta} c_{ij}^{\gamma\delta}$, то окажется, что

$$c_{ijkl}^{mnpq} = c_{ij}^{mn} c_{kl}^{pq} - c_{ij}^{mn} c_{ij}^{pq} \quad (18)$$

В результате получается существенно более простая система уравнений, лежащая в основе *метода связанных электронных пар* (coupled electron pair approximation, CEPA) [41]. В этом методе энергия корреляции (как и в методе IEPA) может быть представлена суммой парных корреляционных энергий e_{ij} , но теперь уже не полностью независимых электронных пар. И метод CEPA, и метод CCSD уже зарекомендовали себя как весьма эффективные и достаточно корректные способы описания не только основного, но и возбужденных состояний молекулярных систем.

Все рассмотренные методы учета электронной корреляции хорошо описывают небольшие системы, но требуют быстро возрастающих вычислительных ресурсов при увеличении числа электронов (и числа многоэлектронных атомов) в молекулах. Поэтому естественно, что поиски альтернативы сконцентрировались на идее параметризовать энергию электронной корреляции многоатомных систем, связав ее с распределением электронной плотности. Заметим, что в свете уже рассмотренных методов учета электронной корреляции правильнее было бы оперировать распределением пар электронов, задаваемым так называемой двухчастичной матрицей плотности. Однако определить эту функцию (например, через разложение по одноэлектронным функциям) значительно сложнее, да и с физической точки зрения она менее наглядна. Кроме того, как следует из теоремы Хоэнберга и Кона, энергия молекул (по крайней мере, для основного невырожденного состояния) является функционалом именно электронной плотности, поскольку любое изменение в расположении ядер однозначно определяет изменения в распределении электронной плотности, и наоборот. При этом можно обосновать существование вариационного принципа для функционалов, зависящих от электронных плотностей, который при записи волновой функции в одноэлектронном приближении приводит к системе уравнений типа уравнений Хартри—Фока, но с оператором, зависящим лишь от электронной плотности.

Однако точный вид функционала плотности неизвестен. Были предложены многочисленные его формы, основанные на тех или иных физических соображениях. Все предложенные выражения содержат весьма небольшое число параметров, которые, как полагают, имеют одно и то же значение для всех рассчитываемых систем. Следовательно, в методах такого типа присутствует элемент полуэмпирического определения, но настолько общего характера, что обычно эти методы не относят к числу полуэмпирических и выделяют в отдельную группу *методов*

функционала плотности (density functional theory, DFT) [42, 43].

По причине аппроксимационного выражения функционала плотности метод не дает однозначного знания о том, что для энергии будут получены оценки «сверху» или «снизу», и не гарантирует достаточной уверенности в уровне точности получаемых результатов при расчете других свойств.

Теорема Хоэнберга—Кона не зависит от формы представления волновой функции, например, в виде ряда по конфигурационным функциям состояния, тем не менее пока нет таких реализаций метода функционала плотности, которые бы основывались на многоконфигурационных приближениях (кроме, быть может, временного метода функционала плотности, который весьма условно можно отнести к таковым). В рамках методов функционала плотности не очевидны и пути решения всех тех серьезных проблем, которые «окружают» исходное построение и важны для адекватного понимания особенностей поведения молекулярных систем. К числу таких проблем относится учет неадиабатических поправок (а точнее, необходимость перехода к неадиабатическим представлениям), учет вибронных взаимодействий, в частности, при наличии вырождения основного состояния, учет особенностей, связанных с N -представимостью, и ряд других. Следует, однако, сказать, что такие проблемы в большей или меньшей степени присущи не только методу функционала плотности.

Несмотря на существенную критику, метод функционала плотности используется весьма широко, прежде всего потому что во многих случаях дает результаты, близкие к экспериментально получаемым величинам. Это обусловлено, в том числе и частичным учетом наиболее существенных составляющих энергии электронной корреляции. Метод достаточно корректно описывает системы с «равномерным» распределением электронной плотности, а в случае сильно поляризованных систем или тех, которые включают слабосвязанные радикалы, дает зачастую некорректные оценки.

Как хорошо известно, начальные построения, приведшие в конце концов к методу функционала плотности, были основаны на статистической теории атома и статистической теории электронного газа. Именно этот статистический характер распределения системы многих электронов в поле фиксированных ядер или классически движущихся точечных зарядов и проявляется при описании данным методом молекул с большим числом атомов (десятки и сотни). При усилении роли других эффектов, не связанных непосредственно со статистикой электронного газа, например, в случае двух- и трехатомных молекул возникают подчас большие проблемы, чем при исследовании многоатомных молекул.

Увлеченность методом функционала плотности напоминает ситуацию, имевшую место в начале и середине 60-х годов прошлого века, когда довлела эйфория от возможностей использования различных полуэмпирических методов, их доступности и по тем временам во многих случаях достаточной точности. Сейчас же для применения метода функционала плотности имеется гораздо больше возможностей. Современная вычислительная техника позволяет в

рамках этого метода проводить расчеты молекулярных систем, включающих сотни и тысячи атомов (по крайней мере, атомов элементов второго периода).

Как уже было сказано, теорема Хоэнберга—Кона справедлива лишь для основного состояния молекул. Поэтому пришлось выполнить значительную работу по обоснованию того, в каких случаях и как метод можно распространить на низшие возбужденные состояния. По аналогии с *временным методом Хартри—Фока* (time-dependent Hartree-Fock, TDHF) или *методом случайных фаз* для систем, явно от времени не зависящих (random phase approximation, RPA) [44—46], был введен *временной метод функционала плотности* (time-dependent density functional theory, TDDFT) [47, 48], хотя в уравнениях обоих методов величина времени явно не присутствует. Это по существу методы линейного отклика, позволяющие оценивать энергии возбужденных состояний молекул. Принятое название этих методов обусловлено тем, что соответствующие уравнения могут быть получены как решения временного уравнения Шрёдингера в первом порядке временной теории возмущений. При этом предполагается, что соответственно исходная волновая функция или матрица плотности записаны так же, как в обычном методе Хартри—Фока (определитель Слейтера) или функционала плотности (сумма квадратов модулей спин-орбиталей).

Еще один класс методов, используемых для решения электронного уравнения Шрёдингера и имеющих скорее теоретическое, чем практическое значение, составляют *квантовые методы Монте Карло*: вариационный (variational quantum Monte Carlo, VQMC) [49], диффузионный (diffusion quantum Monte Carlo, DQMC) [50], с функциями Грина (Green's function quantum Monte Carlo, GFQMC) [51] и с интегрированием по траекториям (path integral quantum Monte Carlo, PIQMC) [52]. При больших различиях в формулировках все они используют алгоритм Монте Карло (в варианте Метрополиса) [53].

Так, в вариационном методе Монте Карло расчет средней энергии молекулярной системы основан на оценках локальных энергий $E_{\text{лок}} = \hat{H}_e \Psi_0 / \Psi_0$ с пробной функцией Ψ_0 и весовыми множителями Ψ_0^2 :

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_0^2 \frac{\hat{H}_e \Psi_0}{\Psi_0} d\tau}{\int \Psi_0^2 d\tau} \approx \frac{\sum \Psi_0^2 \frac{\hat{H}_e \Psi_0}{\Psi_0}}{\sum \Psi_0^2} \quad (19)$$

Суммирование ведется по точкам в конфигурационном пространстве электронов, и каждая новая точка принимается с вероятностью, равной отношению значений Ψ_0^2 в этой и предыдущей точках. Варьируя функцию Ψ_0 , как и в других вариационных методах, можно достичь минимума энергии.

Поскольку при работе по такой схеме нет необходимости в интегрировании функций, пробная функция может быть представлена произведением детерминанта Слейтера и дополнительной функции, которая призвана учитывать электронную корреляцию и поэтому должна включать зависимость от межэлектронных расстояний r_{ij} , например, в виде произ-

ведения функций Джастроу для каждой пары электронов:

$$\exp\left(\sum_{i<j}^N \frac{br_{ij}}{1+cr_{ij}}\right) \quad (20)$$

где параметры b и c полагаются равными, например, 1/2 для пар электронов с противоположными спинами и 1/4 для пар с одинаковыми спинами.

Существуют и другие, более сложные аппроксимации этой дополнительной функции. Вычислительные затраты при работе по этим методам растут существенно медленнее ($\sim N^3$), чем в случае других методов учета электронной корреляции ($\sim N^5$ во втором порядке теории возмущений Мёллера—Плессе, $\sim N^6$ в методе связанных кластеров при учете одно- и двукратных возбуждений или $N!$ в методе полного конфигурационного взаимодействия) и даже медленнее, чем в методах Хартри—Фока или функционала плотности ($\sim N^{3.5} - N^4$). Однако применение квантовых методов Монте Карло ограничено атомами с небольшим числом электронов, в частности, широкому их распространению препятствует проблема локализации узлов.

Разработанные методы решения стационарного электронного уравнения позволяют проводить точные расчеты широких областей поверхностей потенциальной энергии различных молекулярных или кластерных систем. Последующее решение задачи о ядерных состояниях этих систем (в том числе и с привлечением экспериментальных данных) дает информацию о внутренней динамике систем, о характере электронных переходов при поглощении излучения. Подчас эти задачи требуют разработки дополнительных специальных методов.

Например, изучение свойств нежестких молекул с характерными сравнительно плоскими участками поверхностей потенциальной энергии либо со сравнительно небольшими участками, на которых, однако, резко меняется электронная структура соединения, требуют использования ангармонических потенциалов для описания колебаний молекулы либо учета еще и деформации геометрической конфигурации молекулы под влиянием вращательного возбуждения. Особенно актуальными эти задачи становятся при анализе вероятностей переходов и сечений рассеяния в случае ровибронных переходов малоатомных молекул, где возможно хорошее разрешение структуры спектров.

Описанию возбужденных состояний таких систем более соответствует адиабатическое приближение. Унитарное преобразование для перехода от адиабатических состояний к диабатическим, определено так, что результирующая матрица ядерного гамильтониана в их базисе оказывается суммой диагональной матрицы кинетической энергии и недиагональной матрицы потенциальной энергии. В адиабатическом базисе, наоборот, матрица потенциальной энергии диагональная, а кинетической — недиагональная. Такое преобразование обеспечивает монотонность изменения потенциальной энергии каждого из состояний в областях псевдопересечений адиабатических поверхностей различных состояний. Заметим, что возможность реализации соответствующих унитарных преобразований строго доказана лишь в случае полного набора состояний двухатомных молекул (одна

ядерная переменная — межъядерное расстояние). При ограниченных наборах адиабатических состояний даже двухатомных молекул и тем более в случае многоатомных молекул возможно построение лишь квази-адиабатических состояний, определяемых, как правило, условием монотонности изменения электронной энергии или иных свойств системы (например, дипольного момента).

Для описания многоатомных молекул в последние годы активное внимание привлекают расчеты достаточно точных силовых полей, требующие вычисления вторых производных потенциальной энергии молекулы вблизи положения равновесия с последующим уточнением этих производных на основе, например, техники масштабирования. У этого направления есть и более глубоко идущие разработки, позволяющие определять не только гармонические, но и кубические и квартичные силовые постоянные (при определенной опоре на экспериментальные данные). Это дает возможность не только уточнять саму потенциальную поверхность, но и предсказывать вероятности электронно-колебательных переходов в ангармоническом приближении. Учет ровибронных взаимодействий проводится при этом в рамках теории возмущений.

Одно из наиболее важных направлений изучения молекулярных систем заключается в выявлении особенностей образования и свойств соединений с необычными валентностями, в частности, соединений с гиперкоординацией центрального атома. То, что подобного рода соединения могут образовывать атомы элементов, например, второго периода, оказалось неожиданным и интересным как в структурном, так и в общетеоретическом отношении. Такого типа соединения были детально рассмотрены, в частности, в Ростовском университете (под руководством академика РАН В.И. Минкина и профессора Р.М. Миняева) и в США лауреатом Нобелевской премии профессором Р. Хоффманом.

В связи с развитием нанохимии и нанотехнологий появилась необходимость в квантовохимических расчетах атомных и молекулярных кластеров. Кластеры являются, как правило, нежесткими образованиями со множеством близко расположенных и по энергиям, и по геометрическим структурам минимумов на потенциальной поверхности. В связи с этим на пути описания кластеров возникает ряд проблем в выяснении, в частности, того, как происходит упорядочение составляющих кластер молекул, начиная с определенного его размера, при каких условиях инородная молекула дефекта будет предпочтительнее находиться на поверхности кластера или в его объеме, каким образом формируется структура колебательного энергетического спектра кластера и как колебания составляющих кластер атомов или молекул влияют на его структуру.

Особый интерес при теоретическом анализе строения и поведения кластеров представляют те случаи, когда кластеры находятся на поверхности, имеющей вполне определенную структуру. Атомы или молекулы кластера взаимодействуют с фрагментами этой поверхности на квантовом уровне, система в целом чаще всего остается нежесткой, поэтому решение задач о поведении таких систем требует квантовохимических методов высокой точности. У адсорбированного на поверхности кластера меняется

система энергетических уровней, зачастую значительно меняется и геометрическая конфигурация. Кластер при этом становится, как правило, активным центром, на котором либо происходит адсорбция других молекул, либо осуществляются каталитические реакции. Такое поведение особенно характерно для малых кластеров, включающих до нескольких десятков молекул.

К задачам исследования кластеров тесно прилегают задачи описания поведения молекул в полостях различной формы. Хорошо известно, что молекула, внедренная в полость, диаметр которой имеет тот же порядок, что и размер молекулы, претерпевает значительные изменения, касающиеся потенциальных поверхностей и всей системы энергетических уровней. Эти изменения обусловлены как влиянием поверхности полости, так и ограничением того пространства, в котором находится молекула. Форма полостей может меняться от простейшей, сферической до более сложных пространственных конструкций, включая и полости в нанотрубках, межслоевые пространства, допускающие интеркаляцию атомов или молекул, щелевые поры, динамические полости в растворах и др.

Одной из самых сложных проблем является квантовохимическое описание каталитических процессов. Сложность определяется прежде всего динамическим характером системы, и учет только статической, адсорбционной составляющей позволяет в лучшем случае понять возможные качественные особенности процесса. То, что можно сделать в настоящее время, сводится, как и в случае обычных реакций, к нахождению некоторых сечений потенциальных поверхностей — путей реакций — и выяснению отличия этих путей от реакционных путей в отсутствие активного центра. Собственно динамику реакции, как таковую, при этом установить не удастся. Даже не обсуждая возможности использования классических уравнений движения для ядерной подсистемы, отметим, что при квантовохимическом описании каталитических систем следует учитывать изменение размерности потенциальной поверхности, а значит и возможное изменение самого характера временной эволюции системы.

Остановимся еще на одной проблеме квантовохимического описания поведения кластеров. Как известно, фиксированные на поверхности кластеры могут выступать носителями и переносчиками биологически активных молекул в живых организмах. Здесь задача становится еще сложнее, поскольку помимо активных центров, активных стенок клеточных мембран важную роль приобретает влияние растворителя. Реакции в живых организмах идут при практически постоянной (невысоком) давлении. Используемые в настоящее время соответствующие модели весьма далеки от совершенства по ряду причин, в частности, из-за незнания реальных внешних микроусловий, в которых осуществляется та или иная реакция в организме. Рассмотрение эволюции ядерной подсистемы в рамках классической динамики с квантовомеханически вычисленным потенциалом приносит определенные результаты, однако для получения адекватных результатов такое рассмотрение необходимо проводить в фазовом пространстве, что позволяет выделять те

области, где движение является регулярным, и те области, где возникает стохастизация.

Все указанные задачи требуют обязательного привлечения методов хотя бы упрощенного описания адсорбирующей кластеры поверхности или растворителя, а также перехода к динамическому моделированию реорганизации собственно активного кластера или фрагмента биомолекулы, для описания которой по-прежнему должны быть применены расчетные квантовохимические методы весьма высокого уровня.

Комбинированные квантово-классические приближения

Моделирование реакций, лежащих в основе большинства технологических и биохимических превращений в конденсированной фазе, требует разделения системы на две подсистемы. Одна, относительно небольшого размера, представляет активный центр, т.е. ту группу атомов, которая непосредственно перестраивается в ходе изучаемого процесса. Вторая, обычно большего размера, — окружение, не вовлеченное в реакцию, но влияющее на нее посредством создаваемого электростатического поля. Таким окружением могут быть молекулы растворителя, а могут быть и соседние фрагменты (звенья) биологических макромолекул.

Активную подсистему описывают квантовомеханически с использованием наборов базисных функций, а окружение — с помощью специально параметризованных классических потенциалов. Отсюда происходит название всех применяемых методов — *комбинированные квантово-классические* (quantum mechanics / molecular mechanics, QM/MM) [54–60].

Если необходимо учесть лишь влияние растворителя, решение задачи упрощается, поскольку в этом случае имеет место взаимодействие несвязанных (в классическом понимании химической связи) частиц активного центра и окружения. Типичным примером соответствующих конструкций являются *потенциалы эффективных фрагментов* (effective fragment potentials, EFP), которые строятся на основе квантовохимического моделирования и заменяют молекулы или их фрагменты [54–56]. Эти потенциалы, как правило, включают члены, отвечающие кулоновскому взаимодействию, поляризации и обменному отталкиванию.

При описании электростатического взаимодействия между активной системой и частицей из ее окружения обычно используют распределенное мультипольное разложение потенциала частицы на ее ядрах и связях до октополей включительно. Для того чтобы исключить артефакты, обусловленные «проникновением» электронной плотности активной подсистемы в область пространства, относимую к эффективному фрагменту, вводят специальные экранирующие или обрезающие функции, например, функции гауссова типа. Поэтому достаточно надежные результаты получаются при условии формирования лишь слабых ван-дер-ваальсовых связей между активной подсистемой и ее окружением. Электростатические взаимодействия между фрагментами описывают точно так же. При этом электростатический потенциал, создаваемый каждым фрагментом, добавляется к одноэлектронному оператору квантовомеханического гамильтониана активной подсистемы.

Поляризация активной частицы и окружающих эффективных фрагментов учитывается самосогласованным образом — включением воздействия возмущающих мультиполей в гамильтониан квантовой подсистемы и введением поляризуемостей фрагментов. Наконец, для воспроизведения квантового эффекта «отталкивания» синглетных частиц (активной и любой из окружения) вводятся эффективные одночастичные операторы отталкивания, в простейшем случае представляемые суперпозицией функций, центрированных на ядрах фрагмента.

При моделировании химически связанных частей одной макромолекулярной системы возникает необходимость корректно описать переход от одной (квантовомеханической) подсистемы к другой (классической). Методы описания граничной области условно разделяют на две группы: 1) введение дополнительных центров, т.е. связующих атомов или групп, которые обычно «невидимы» для молекулярно-механической подсистемы [57, 58], и 2) дублирование пограничной группы атомов включением ее в обе подсистемы, причем в квантовомеханической части ей отвечает параметрическая добавка к гамильтониану, псевдопотенциал или «замороженная» локализованная орбиталь [59, 60].

Если условная граница раздела квантовой и классической частей системы проходит по ковалентной связи, то обычно вводят связующий атом (с электронами и базисными функциями, позволяющими описать связь с квантовой подсистемой). По-прежнему часто используют атом водорода или специальную параметрическую конструкцию, которая имитирует, например, метиленовую группу. При этом координаты этого эффективного атома или группы либо свободно изменяются, либо представляются явными функциями положений реальных ядер и исключаются из процедуры оптимизации.

Для описания классической подсистемы используют различным образом параметризованные силовые поля, самыми распространенными среди которых являются поля валентного типа (CHARMM, AMBER). Реже используют поля общего типа (MM3, MM4), согласованные (CFF) и ионные [61–68].

При расчете полной энергии системы применяют две основные схемы: аддитивную и разностную. В аддитивной схеме энергии молекулярно-механической и квантовомеханической частей суммируются с учетом поправок на взаимодействие между ними. Так, в модели связующих групп энергия представляется суммой классической энергии молекулярно-механической подсистемы, квантовомеханической энергии активной системы и связующих атомов за вычетом поправки, уменьшающей (исключающей) зависимость полной энергии от наличия связующих атомов, и энергии взаимодействия квантовой и классической подсистем (аналогичной взаимодействию квантовой системы с эффективными фрагментами). Такие схемы реализованы в большинстве распространенных программных пакетов, в частности использующих силовые поля AMBER или CHARMM. При использовании модели дублируемых граничных групп нет необходимости во введении поправок на энергию взаимодействия связующих атомов с квантовой подсистемой, но расчет энергии классической подсистемы модифи-

пируется во избежание повторного учета взаимодействий с граничной группой.

При работе по разностным схемам, обычно применяемым по отношению к моделям связующих атомов, рассчитывается классическая энергия всей системы и к ней добавляется разность квантовой и классической энергий активной подсистемы и связующей группы атомов. Таким образом, в этом варианте взаимодействие активной подсистемы и ее окружения описывается в молекулярно-механическом приближении.

Силы, действующие на ядра в квантовой подсистеме, и смещения этих ядер определяются градиентами адиабатического электронного потенциала

$$F_i = -\frac{\partial E_e}{\partial q_i} \quad (21)$$

где q_i — соответствующая координата частицы.

Скорости и ускорения частиц в классической подсистеме (определяющие изменение их положений в пространстве) рассчитываются на основе ньютоновых уравнений движения в формализме Гамильтона для заданных потенциалов взаимодействий [69—72]:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (22)$$

где H при необходимости включает помимо собственно молекулярной функции Гамильтона (H_0) еще и зависящие от времени источники внешних сил (H_{ext}).

Заметим, что каким бы ни был метод расчета полной энергии системы и каким бы ни был способ разделения системы на квантовую и классическую части, эта техника расчета применима лишь в том случае, когда электронная плотность функциональных групп, относимых к разным частям, достаточно локализована в области их ядер и не претерпевает существенного перераспределения в ходе изучаемого процесса.

Динамические модели

Классическая молекулярная динамика

Если интерес представляет динамическая проблема, при решении которой можно пренебречь изменением электронного состояния частиц и усредненного распределения электронной плотности, то можно вообще ограничиться только классической моделью. Таковыми задачами являются определение коэффициентов диффузии или переноса частиц, выявление структурных особенностей больших ансамблей молекул, оценка условий и энергий фазовых переходов молекулярных жидкостей или твердых тел, определение их зависящего от времени отклика на внешнее возмущение, анализ колебательных спектров жестких молекулярных систем. Метод решения таких задач — *классическая молекулярная динамика*.

В классической молекулярной динамике надежность ответа определяется прежде всего выбором модели взаимодействия частиц [73, 74]. При описании короткодействующих эффектов чаще всего используют линейные комбинации гармонических потенциалов, отвечающих изменению межъядерных расстояний r_{ij} , валентных θ_{ijk} и торсионных ϕ_{ijkl} углов:

$$\begin{aligned} U(r_{ij}) &= \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^e)^2 \\ U(\theta_{ijk}) &= \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^e)^2 \\ U(\phi_{ijkl}) &= \frac{1}{2} k_{ijkl} (\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^e)^2 \end{aligned} \quad (23)$$

где нижние индексы i, j, k, l — номера ядер, верхний индекс e указывает на равновесные значения.

Для расчета изменения длин связей иногда используют и потенциал Морзе, а для описания внутреннего вращения — функции вида:

$$U(\phi_{ijkl}) = k_\phi (1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi^e)) \quad (24)$$

Взаимодействие между молекулами, как правило, аппроксимируют линейными комбинациями потенциалов Кулона и Леннард-Джонса (6—12 или 6—9). Существуют и менее точные конструкции, в которых, например, метильная или метиленовая группа рассматривается как эффективный «псевдоатом».

В зависимости от решаемой задачи ансамбли молекул могут быть либо микроканоническими, либо каноническими. В последнем случае для обеспечения постоянства температуры ансамбля приходится прибегать к различным способам масштабирования импульсов частиц и ограничения перемещений частиц, что терминологически отображается заданием того или иного типа термостата: дифференциального (или гауссова), пропорционального, стохастического, интегрального [75, 79].

Для исключения граничных эффектов используют периодические граничные условия, окружая кубическую ячейку, содержащую ансамбль молекул, дублирующими ее образами, и полагая, что каждая частица (атом) взаимодействует лишь с ближайшими частицами в образе. Выход же частицы в процессе динамической эволюции за пределы ячейки «компенсируется» входом в эту ячейку одной из частиц ее образа. Размеры модельной ячейки должны превышать характеристическое расстояние, на котором теряется корреляция между начальным и текущим (на очередном шаге эволюции) положениями частицы, а время расчета должно превышать характеристическое время спада автокорреляционной функции.

Неэмпирическая молекулярная динамика

Принципиально иная ситуация возникает, когда из-за очень большого разнообразия атомов и функциональных групп в исследуемых системах необходимы более сложные схемы параметризации потенциалов или когда изучаемый процесс включает качественные изменения взаимодействующих частиц (их химическое превращение), обусловленные изменением их электронного состояния. И в том, и в другом случае молекулярно-механические конструкции не могут дать даже приблизительно правильного описания системы.

Решение задачи требует перехода к так называемой *неэмпирической молекулярной динамике*, в которой потенциальная энергия и ее производные рассчитываются при каждой новой конфигурации ядер в выбранном квантовохимическом приближении. Соответственно электронные переменные тоже оказываются в общем случае активными степенями свободы системы. С одной стороны, это заметно сокращает размеры изу-

чаемых систем и доступные длительности численных экспериментов. С другой стороны, в отличие от молекулярно-механических моделей, такие конструкции имеют заметно бóльшую предсказательную силу. В зависимости от способа описания эволюции ядерной и электронной подсистем различают несколько подходов.

В основе всех этих подходов лежит временное уравнение Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (25)$$

где \hat{H} — полный гамильтониан системы; \mathbf{r} и \mathbf{R} — совокупности переменных электронов и ядер, соответственно.

В простейшем варианте волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ аппроксимируют произведением нормированных функций — ядерной $\chi(\mathbf{R}, t)$ и электронной $\Phi(\mathbf{r}, t) \equiv \Phi(1, 2, \dots, N, t)$ (с полностью разделенными переменными) и дополнительного фазового множителя:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \approx \Phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{E}_e(\tau) d\tau\right] \quad (26)$$

где

$$\tilde{E}_e(\tau) = \langle \Phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) | \hat{H}_e | \Phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \quad (27)$$

\hat{H}_e — электронный оператор Гамильтона.

Такое построение приводит к системе связанных уравнений, определяющих согласованное изменение во времени ядерного и электронного состояний системы и составляющих основу так называемого *метода временно́го самосогласованного поля* (time-dependent self-consistent field, TDSCF) Дирака [80]:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Phi + \langle \chi | \hat{V} | \chi \rangle_{\mathbf{R}} \Phi \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi + \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} \chi \end{aligned} \quad (28)$$

где \hat{V} — оператор потенциальной энергии межэлектронного, межъядерного и электрон-ядерного взаимодействий; i и α нумеруют электроны и ядра, соответственно.

При практическом применении этого подхода ядра обычно представляют классическими точечными частицами, ядерную функцию записывают в виде произведения амплитуды и фазового множителя $\chi(\mathbf{R}, t) = A(\mathbf{R}, t) e^{iS(\mathbf{R}, t)/\hbar}$ и переходят к классическому пределу $\hbar \rightarrow 0$, что позволяет связать импульс ядра α с действием: $\mathbf{P}_{\alpha} \equiv \nabla_{\alpha} S$. В этом случае уравнения движения ядер приобретают ньютонову форму:

$$\dot{\mathbf{P}}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} \langle \Phi | \hat{H}_e / \Phi \rangle_{\mathbf{r}} = -\nabla_{\alpha} E(\mathbf{R}(t)) \quad (29)$$

где $\mathbf{R}(t)$ — мгновенные положения ядер в данный момент времени t .

Электронное состояние определяют при этом не первым из уравнений (28), а временным уравнением с электронным гамильтонианом $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$, что допус-

тимо при условии достаточно сильной локализованности ядер в точках пространства $\mathbf{R}_{\alpha}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \quad (30)$$

Электронный гамильтониан $\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$ и электронная волновая функция $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$ при таком подходе зависят от текущего положения ядер.

Если электронную волновую функцию $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$ разложить в ряд Фурье по собственным функциям электронного гамильтониана

$$\hat{H}_e \Phi_K(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_K \Phi_K(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

с зависящими от времени (комплексными) коэффициентами

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) = \sum_K C_K(t) \Phi_K(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (31)$$

то уравнения движения приобретают вид:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} &= -\sum_K |C_K(t)|^2 \nabla_{\alpha} E_K - \sum_{K,L} C_K^*(t) C_L(t) (E_K - E_L) \mathbf{d}_{\alpha}^{KL}, \\ i\hbar \dot{C}_K(t) &= C_K(t) E_K - i\hbar \sum_{\alpha,L} C_L(t) \mathbf{R}_{\alpha} \mathbf{d}_{\alpha}^{KL} \end{aligned} \quad (32)$$

где $\mathbf{d}_{\alpha}^{KL} = \langle \Phi_K | \nabla_{\alpha} | \Phi_L \rangle_{\mathbf{r}}$ — матричный элемент неадиабатического взаимодействия состояний Φ_K и Φ_L .

Уравнения (32) определяют динамическую эволюцию системы в *приближении Эренфеста*, причем изменение коэффициентов $C_K(t)$ во времени отражает изменение роли и возможную смену ведущих конфигураций по мере перестройки ядерной подсистемы, которая в свою очередь зависит от вероятностей неадиабатических переходов между электронными состояниями [81].

Это, по-видимому, первый из методов неэмпирической молекулярной динамики, реально применявшийся при анализе задач о столкновениях или рассеянии пар атомов или атомов и двухатомных молекул. К системам большего размера он неприменим из-за необходимости решать электронную задачу размерно-согласованными многоконфигурационными методами на каждом шаге эволюции, причем величина шага определяется характеристическим временем эволюции электронной подсистемы (т.е. величиной порядка 0,001 фс), что требует слишком больших затрат вычислительных ресурсов.

Упростить задачу можно, ограничившись единственным электронным состоянием системы (обычно основным Ψ_0). Это позволяет вообще не рассматривать эволюцию электронного состояния во времени и анализировать ядерную динамику, в которой силы, действующие на ядра, определяются решением стационарного электронного уравнения:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} &= -\nabla_{\alpha} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e / \Psi_0 \rangle_{\mathbf{r}}, \\ \hat{H}_e \Psi_0 &= E_0 \Psi_0 \end{aligned} \quad (33)$$

В такой формулировке динамическую задачу принято называть (*динамическим методом Борна—Оппенгеймера*, причем для решения электронной задачи может быть использован как метод Хартри—Фока, так

и любые многоконфигурационные методы, которые являются размерно-согласованными и для которых существуют алгоритмы расчета градиента энергии (теория возмущений Мёллера—Плессе, многоконфигурационная теория возмущений) [81, 82]. В сравнении с методом Эренфеста скорость расчета увеличивается благодаря не только исключению динамической электронной задачи, но и возможности увеличить шаг по времени до характерного для ядерной подсистемы (до 1–10 фс).

В некотором смысле компромиссной альтернативой методу Борна—Оппенгеймера, учитывающей изменение электронного состояния, но в классическом приближении, является метод Кара—Паринелло (Car—Parrinello molecular dynamics, CPMD) [83, 84]. Для решения такой электронно-ядерной классической задачи вводят фиктивные массы электронов μ_i и определяют кинетическую энергию движения электронов как

$$\sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i / \dot{\psi}_i \rangle \quad (34)$$

где ψ_i — зависящие от времени одноэлектронные функции (фактически те, суммой которых в методе функционала плотности представляется электронная плотность).

Отметим, что фиктивные массы не имеют ничего общего с массой электрона и могут колебаться от нескольких сотен атомных единиц до нескольких тысяч. Используемый в этом случае формализм Лагранжа позволяет получить уравнения движения в следующем виде:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \langle \Psi_0 / \hat{H}_e / \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} f$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 / \hat{H}_e / \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} f \quad (35)$$

где f — связи, наложенные на систему и определяющие согласованное изменение одноэлектронных функций и положений ядер, в частности условие ортонормированности орбиталей ψ_i .

В таком приближении выражение (34) определяет фиктивную электронную температуру (как среднюю кинетическую энергию).

Шаг по времени в методе Кара—Паринелло ограничен сверху условиями адиабатичности, связывающими максимальную величину шага с $\mu^{1/2}$. Это делает выбор шага по времени и фиктивных масс электронов результатом компромисса. Как правило, при решении динамических уравнений Кара—Паринелло шаг оказывается промежуточным между типичным для вариантов динамики Эренфеста и Борна—Оппенгеймера: ~0,2–0,3 фс.

Для решения электронной задачи (базирующемся на методе функционала плотности) до последнего времени использовали базис плоских волн, что не позволяло корректно описывать небольшие неперіодические структуры со сложным электронным строением. Однако недавно были реализованы алгоритмы, основанные на разложениях по функциям гауссова типа.

Таким образом, методы неэмпирической молекулярной динамики позволяют проследить изменение во

времени ядерной конфигурации системы, например, при ее ионизации, при инициируемой колебательным возбуждением диссоциации частиц или их комплексов, при столкновении и реакции частиц в газовой фазе. Во всех этих случаях получаемая информация будет зависеть от уровня используемых приближений. Часть ядерных переменных может быть фиксирована либо может рассматриваться некоторая траектория движения по потенциальной поверхности энергии, и тогда перемещение по этой координате (координате реакции) в простейшем случае будет определять динамику превращения, в частности, динамику химической реакции.

Стационарные квантовохимические расчеты в сочетании с анализом нормальных колебаний молекулярных систем позволяют оценить константу скорости процесса (требующего определенной энергии активации), например, по формуле Эйринга—Поляни. Динамическое же моделирование дает возможность судить о временах жизни возбужденных частиц, о минимальной энергии, инициирующей превращение, и об оптимальном (с точки зрения интересующего превращения) ее распределении по колебательным степеням свободы. Более того, метод Эренфеста и его упрощенные варианты позволяют проследить и возможные изменения электронного состояния частиц, чего адиабатическая модель, лежащая в основе уравнения Эйринга—Поляни, вообще не предусматривает.

Динамические задачи фактически еще только начали детально разрабатываться, и нерешенных либо частично решенных проблем остается очень много. К их числу относятся и сравнительно простые, например, проблема задания начальных условий, и весьма сложные, например, проблемы эволюции системы с возможным спонтанным излучением, с переходами между состояниями и с учетом туннелирования, проблема учета сохранения полной энергии системы при ее эволюции, например, при движении по координате реакции и т.п. Существенной остается и проблема учета неадиабатического характера превращений во многих химических задачах, связанных с химическими превращениями.

Заключение

Подводя итог представленному выше изложению современного состояния квантовой химии, прежде всего отметим, что без квантовохимических расчетов в настоящее время не обходится практически ни одно серьезное исследование структуры молекул или установление связи свойств молекул с их строением, как впрочем и анализ элементарных процессов и стадий химических превращений. Квантовохимические методы стали необходимым средством решения многих как фундаментальных, так и прикладных задач [85–93].

Возможную активность соединений, в том числе биологическую, предсказывают на основе распределения зарядов в молекулах, сравнительной жесткости или подвижности молекулярной структуры и возможных процессов изменения электронного строения и ядерного каркаса. Расчет термодинамических функций вещества в газовой фазе может быть выполнен с хорошей точностью и он приводит к надежным результатам при использовании молекулярных по-

стоянных и энергетического спектра, полученных квантовохимически, без обращения к трудоемкому экспериментальному исследованию. При этом очень часто используют результаты и более простых, чем обсуждавшиеся выше, подходов, например полуэмпирических методов, с последующей проверкой заключений, полученных путем расчетов более точными методами. Бурное развитие нанотехнологий и нанохимии в существенной степени было подготовлено всем накопленным объемом теоретических, главным образом квантовохимических знаний. Поведение молекул, в том числе в среде и на поверхности, изменение свойств нанокластеров при адсорбции, роль активных центров в катализе, динамика химических превращений — исследование всех этих вопросов, как и многих других, немислимо сегодня без привлечения представлений и методов квантовой химии.

К сожалению, широкая доступность и разнообразие квантовохимических программ подчас приводит к их использованию без понимания того, что эта техника требует весьма квалифицированного обращения и без такового может давать результаты, заметно отличающиеся от экспериментальных. В частности, нередко можно встретить утверждения об ограниченности возможностей квантовохимических методов применительно к тем или иным системам — утверждения, в основном связанные с отсутствием должного внимания к тому, какие именно методы и в каком именно приближении могут и должны быть использованы при решении той или иной конкретной задачи.

Что же касается представленного выше обзора, то мы постарались обратить внимание читателя главным образом на те задачи и методы, которые либо активно развиваются в последние десятилетия, либо требуют более детальной разработки в ближайшем будущем. При этом совершенно не были затронуты вопросы, связанные с расчетом неадиабатических состояний, с использованием полуэмпирических методов, практически полностью остались без внимания проблемы расчета колебательно-вращательных и ривибронных состояний молекул в ангармоническом приближении. Дать полный обзор всех проблем квантовой химии фундаментального и прикладного характера невозможно, поэтому были выделены наиболее важные моменты, по крайней мере, с точки зрения авторов.

Квантовая химия продолжает оставаться активно развивающейся наукой, и в ее современном состоянии отчетливо просматриваются ближайшие перспективы как ее прикладного развития, так и решения настоящих фундаментальных проблем. К числу первых относятся, как уже было сказано, оценки и предсказания свойств нанокластеров либо нанообъектов в более широком понимании, вопросы, касающиеся зародыше- и фазообразования, поведение нежестких молекулярных систем на поверхности и их прохождение через мембраны, существование и эволюция возбужденных состояний, динамика такой эволюции и динамика химических превращений, в том числе каталитических актов адсорбция-превращение-десорбция и ряд других. К числу актуальных проблем фундаментального характера относятся дальнейшее развитие и обоснование подходов, оперирующих матрицами плотности (а не функциями состояния),

учет перераспределения энергии между несколькими степенями свободы при эволюции системы, учет неадиабатических эффектов и нарушения симметрии в ходе эволюции и т.п. Разработка этих фундаментальных проблем сделает квантовую химию более мощным и универсальным средством и для решения прикладных задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davidson E.R., Feller B. Chem. Rev., 1986, v. 86, p. 681.
2. Dunning T.H.Jr. J. Chem. Phys., 1989, v. 90, p. 1007.
3. Kendall R.A., Dunning T.H.Jr., Harrison R.J. Ibid., 1992, v. 96, p. 6796.
4. Woon D.E., Dunning T.H.Jr. Ibid., 1993, v. 98, p. 1358.
5. Woon D.E., Dunning T.H.Jr. Ibid., 1994, v. 100, p. 2975.
6. Woon D.E., Dunning T.H.Jr. Ibid., 1995, v. 103, p. 4572.
7. Wilson A.K., van Mourik T., Dunning T.H.Jr. J. Mol. Struct. (Theochem), 1996, v. 388, p. 339.
8. Halkier A., Helgaker T., Jorgensen P., Klopper W., Olsen J. Chem. Phys. Lett., 1999, v. 302, p. 437.
9. Jensen F. J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 6601.
10. Truhlar D.G. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 294, p. 45.
11. Fast P.L., Sanchez M.L., Truhlar D.G. J. Chem. Phys., 1999, v. 111, p. 2921.
12. Petersson G.A., Braunstein M. Ibid., 1985, v. 83, p. 5129.
13. Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Al-Laham M.A., Shirley W.A., Mantzaris J. Ibid. 1988, v. 89, p. 2193.
14. Petersson G.A., Al-Laham M.A. Ibid., 1991, v. 94, p. 6081.
15. Bukowski R., Jeziorski B., Szalewicz K. Ibid., 1994, v. 100, p. 1366.
16. Widmark P.-O., Malmqvist P.-E., Roos B.O. Theor. Chim. Acta, 1990, v. 77, p. 291.
17. Pou-Amerigo R., Merchan M., Nebot-Gil I., Widmark P.-O., Roos B.O. Ibid., 1995, v. 92, p. 149.
18. Goddard W.A. III, Dunning T.H.Jr., Hunt W.J., Hay P.J. Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 368.
19. Roothaan C.C. J. Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69.
20. Wahl A.C., Das G. In: Methods of Electronic Structure Theory. Ed. Schaefer H.F. III. New York: Plenum, 1977, p. 51.
21. Lowdin P.-O. Adv. Chem. Phys., 1959, v. 2, p. 207.
22. Roos B.O. Ibid., 1987, v. 69, p. 399.
23. Shepard R. Ibid., 1987, v. 69, p. 63.
24. Bauschlicher C.W.Jr., Taylor P.R. J. Chem. Phys., 1986, v. 85, p. 2779.
25. Knowles P.J., Handy N.C. Chem. Phys. Lett., 1984, v. 111, p. 315.
26. Shavitt I. In: Methods of Electronic Structure Theory. Ed. Schaefer H.F. III, New York: Plenum, 1977, p. 189.
27. Möller C., Plessett M.S. Phys. Rev., 1934, v. 46, p. 618.
28. Sinanoğlu O. Adv. Chem. Phys., 1964, v. 6, p. 315.
29. Nesbet R.K. Ibid., 1965, v. 9, p. 321.
30. Freed K.F. Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, v. 22, p. 313.
31. Paldus J., Čížek J. Adv. Quantum Chem., 1975, v. 9, p. 105.
32. Bartlett R.J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1981, v. 32, p. 359.
33. Condon E.U. Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 872.
34. Nesbet R.K. Int. J. Quantum. Chem., 1971, v. 84, p. 117.
35. Hurley A.C. Electron Correlation in Small Molecules. New York: Academic Press, 1976.
36. Hampel C., Werner H.-J. J. Chem. Phys., 1996, v. 104, p. 6286.
37. Čížek J., Paldus J. Physica Scripta, 1980, v. 21, p. 251.
38. Anderson K., Malmqvist P.-E., Roos B.O., Sadlej A.J., Wolinski K. J. Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 5483.
39. Finley J., Malmqvist P.-E., Roos B.O., Serrano-Andrés L. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 288, p. 299.
40. Nakano H. J. Chem. Phys., 1993, v. 99, p. 7983.
41. Ahlrichs R., Scharf P. Adv. Chem. Phys., 1987, v. 67, p. 501.
42. Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density Functional Theory, Berlin: Springer, 1990.
43. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim: Wiley, 2001.

44. Landau Л.Д. Ж. exper. и теор. физики, 1958, т. 35, с. 97.
45. Feller R.A. Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 1631.
46. Ehrenreich H., Cohen M.H. Ibid., 1959, v. 115, p. 786.
47. Runge E., Gross E.K.U. Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, p. 997.
48. Gross E.K.U., Dobson J.F., Petersilka M. In: Topics in Current Chemistry: Density Functional Theory. Ed. R.F.Nalewajski, New York: Springer, 1996.
49. Frost A.A. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 240.
50. Metropolis N., Ulam S. J. Am. Stat. Assoc., 1949, v. 247, p. 335.
51. Kalos M.H. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 1791.
52. Ceperley D.M., Pollock E.L. Phys. Rev. Lett., 1986, v. 56, p. 351.
53. Conroy H. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, pp. 1331, 1336, 1341.
54. Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S., Webb S.P., Stevens W.J., Krauss M., Garmer D., Basch H., Cohen D. Ibid., 1996, v. 105, p. 1968.
55. Adamovic I., Freitag M.A., Gordon M.S. Ibid., 2003, v. 118, p. 6725.
56. Netzloff H.M., Gordon M.S. Ibid., 2004, v. 121, p. 2711.
57. Singh U.C., Kollman P.A. J. Comp. Chem., 1986, v. 7, p. 718.
58. Field M.J., Bash P.A., Karplus M. Ibid., 1990, v. 11, p. 700.
59. Antes I., Thiel W. J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 9290.
60. Zhang Y.K., Lee T.S., Yang W.T. J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 46.
61. Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.-H. J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, p. 8551.
62. Allinger N.L., Chen K.S., Lii J.-H. J. Comput. Chem., 1996, v. 17, p. 642.
63. Weiner S.J., Kollman P.A., Case D.A., Singh U.C., Ghio C., Alagona G., Profeta S., Weiner P. J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 765.
64. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I., Gould I.R., Merz K.M., Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., Kollman P.A. Ibid., 1995, v. 117, p. 5179.
65. Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olafson B.D., States D.J., Swaminathan S., Karplus M. J. Comput. Chem., 1983, v. 4, p. 187.
66. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Rives J.T. J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 11225.
67. Reith D., Meyer H., Müller-Plathe F. Comput. Phys. Commun., 2002, v. 148, p. 299.
68. Procacci P., Darden T.A., Paci E., Marchi M. J. Comput. Chem., 1997, v. 18, p. 1848.
69. Verlet L. Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 98.
70. Verlet L. Ibid., 1968, v. 165, p. 214.
71. Grubmüller H., Heller H., Windemuth A., Schulten K. Molec. Simul., 1991, v. 6, p. 121.
72. Gear W. ANL 7126, Argonne National Laboratory, 1966.
73. Maitland G.C., Rigby M., Smith E.B., Wakeham W.A. Intermolecular Forces: Their Origin and Determination. Clarendon Press, Oxford, 1981
74. Stone A.J. The Theory of Intermolecular Forces. Clarendon Press, Oxford, 1996
75. Andersen H.C. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2384.
76. Nosé S. Molec. Phys., 1984, v. 52, p. 255.
77. Hoover W.G. Phys. Rev. A, 1985, v. 31, p. 1695.
78. Martyna G.J., Klein M.L., Tuckerman M. J. Chem. Phys., 1992, v. 97, p. 2635.
79. Nosé S. J. Phys. Soc. Japan, 2001, v. 70, p. 75.
80. Dirac P.A.M. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1930, v. 26, p. 376.
81. Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry. Ed. D.L.Thompson. Singapore: World Scientific, 1998.
82. Kolos W. Adv. Quant. Chem., 1970, v. 5, p. 99.
83. Car R., Parrinello M. Phys. Rev. Lett., 1985, v. 55, p. 2471.
84. Marx D., Tuckerman M.E., Martyna G.J. Comput. Phys. Commun., 1999, v. 118, p. 166.
85. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Chichester: Wiley, 1998.
86. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. Москва: Мир, 1987.
87. Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Dover Publications, 1996.
88. Strategies and Applications in Quantum Chemistry. Eds. Y.Ellinger, M.Defranceschi. New York: Kluwer, 2002.
89. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. Eds. B.J.Berne, G.Ciccotti, D.F.Coker, Singapore: World Scientific, 1998.
90. Ciccotti G., Frenkel D., McDonald I.R. Simulation of Liquids and Solids. Amsterdam: North Holland, 1987.
91. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. Москва: Мир, 1983.
92. Гаулес Д. Квантовая механика систем многих частиц, Москва: Издательский центр, 1963.
93. Pielak L. Ideas of Quantum Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2007.