

УДК 544.18+544.174.2

Теоретические методы исследования возбужденных состояний органических молекул

И. В. Дороган

ИГОРЬ ВИКТОРОВИЧ ДОРОГАН — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории квантовой химии НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (НИИ ФОХ ЮФУ). Область научных интересов: квантовая химия органических соединений, механизмы реакций, фотохромизм.

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ, E-mail id@ipoc.rsu.ru

Корректное предсказание энергий возбужденных состояний молекул и вероятностей переходов между электронными состояниями, наряду с расчетом поверхностей потенциальной энергии, является необходимым условием для объяснения и интерпретации электронных спектров молекулярных систем. Сложность возникающих при этом задач связана с принципиальной необходимостью учета как динамической электронной корреляции, доминирующей в молекулярных системах с закрытой электронной оболочкой, так и нединамической корреляции, играющей важную роль в квазивырожденных электронных состояниях, характерных для большинства возбужденных состояний. Поэтому достаточно полный учет корреляционных эффектов в рамках того или иного теоретического подхода во многом определяет его применимость в исследовании возбужденных состояний молекулярных систем. Кроме того, используемый метод расчета должен давать реальную картину различных возбужденных состояний молекулы, волновые функции которых должны быть взаимно ортогональны, что необходимо для расчета свойств электронных переходов. Если интересующее возбужденное состояние имеет ту же пространственную и спиновую симметрии, что и более низкое по энергии, метод не должен допускать вариационный коллапс этого состояния. Данное условие особенно важно для исследования динамики возбужденных состояний, поскольку геометрическая релаксация молекулярных систем часто сопровождается понижением их симметрии.

Настоящий обзор посвящен квантовохимическим методам исследования возбужденных состояний, анализу их практической эффективности в предсказании энергий возбужденных состояний, относящихся к наблюдаемым оптическим переходам в органических системах (более подробное рассмотрение теоретических основ методов и их приложений представлено в ряде обзоров, см., например, [1, 2]. В данном обзоре основное внимание уделено наиболее широко используемым методам, включенным в большинство квантовохимических программ.

В тех случаях, когда однодетерминантное приближение достаточно корректно как для основного, так и для возбужденного состояний молекул, можно рассчи-

тывать низшие по энергии состояния, отличающиеся мультиплетностью или(и) относящиеся к разным неприводимым представлениям точечных групп симметрии. Расчет сводится к решению уравнения самосогласованного поля в рамках неограниченного по спину метода Хартри—Фока. Энергия возбуждения в этом случае рассчитывается как разность полных энергий основного и возбужденного состояний, полученных двумя независимыми расчетами. Как известно, недостатком такого подхода является потеря спиновой чистоты волновой функции. В результате полученное решение перестает быть собственной функцией оператора квадрата полного спина, что ведет к неадекватной оценке свойств молекулярной системы. Помимо этого, такой способ непригоден для расчета более высоких возбужденных состояний данной симметрии.

Более универсальным подходом к расчету возбужденных состояний молекул является метод конфигурационного взаимодействия (CI) [3—6]. В общем виде приближение конфигурационного взаимодействия использует разложение волновой функции основного состояния молекулы в ряд по возбужденным детерминантам, образованным заменой на вакантные одной или нескольких занятых орбиталей в определителе Слейтера, являющимся решением уравнения Хартри—Фока для системы в основном состоянии:

$$\Psi_{CI} = \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (1)$$

где Ψ_0 — хартри-фокковский детерминант основного состояния; индексы i, j, \dots относятся к занятым орбиталям, a, b, \dots — к вакантным.

Если рассматриваются все возможные варианты возбужденных состояний, то разложение (1) дает точное решение уравнений Хартри—Фока для данного базиса. Такой метод получил название метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI). Его применение ограничивается небольшими молекулярными системами из-за огромных вычислительных затрат, поэтому обычно используют усеченные варианты разложения (1) — CIS, CISD, CISDT. В первую очередь остановимся на наиболее распространенном методе

конфигурационного взаимодействия, рассматриваемом только однократные возбуждения — CIS [4]. В этом приближении уравнение (1) содержит только первые два члена. Расчет энергий переходов и волновых функций возбужденных состояний сводится к решению уравнений на собственные значения, которые в матричной форме можно записать как

$$\mathbf{AX} = \omega\mathbf{X} \quad (2)$$

где \mathbf{A} — матрица, элементы которой содержат разности орбитальных энергий ϵ и антисимметризованные двух-электронные интегралы:

$$A_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + (ia || jb) \quad (3)$$

$$(ia || jb) = \iint dr dr' \frac{\varphi_i(r)\varphi_a(r)\varphi_j(r')\varphi_b(r') - \varphi_i(r)\varphi_j(r)\varphi_a(r')\varphi_b(r')}{|r - r'|} \quad (4)$$

\mathbf{X} — матрица коэффициентов разложения по конфигурациям; ω — диагональная матрица энергий переходов. Корни соответствующего секулярного уравнения

$$(\mathbf{A} - \omega)\mathbf{X} = 0 \quad (5)$$

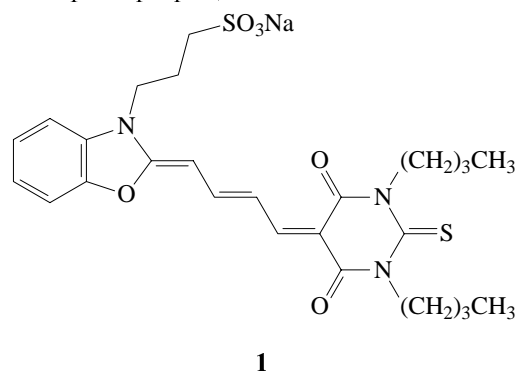
дают энергии возбуждения, а найденные коэффициенты определяют волновую функцию возбужденного состояния. Полученные в результате вариационной процедуры энергии возбуждения соответствуют верхней границе истинных значений, а соответствующие волновые функции взаимно ортогональны. Для молекулярных систем с закрытой электронной оболочкой метод CIS позволяет получать чистые по спину состояния.

В целом рассчитанные методом CIS значения энергии возбуждения, как правило, завышены по сравнению с экспериментальными величинами. Можно выделить две основные причины такого расхождения. Во-первых, виртуальные энергии однократных возбужденных состояний в методе Хартри—Фока, на которых строятся детерминанты возбужденных состояний, рассчитываются для $(N+1)$ -электронной системы. Как следствие этого, разница орбитальных энергий, определяющая значения матричных элементов в выражении (3), сильно переоценивает энергию возбуждения. Таким образом, канонические орбитали представляют собой неудачный базис для разложения скоррелированной волновой функции, которая требует большей гибкости для компенсации этого недостатка. Это приводит к необходимости включения дополнительных детерминантов, соответствующих возбужденным состояниям более высокого порядка. Во-вторых, поскольку учет динамической электронной корреляции в методе CIS полностью отсутствует, связанные с этим погрешности в расчете энергии возбуждения должны быть порядка величины электронной корреляции электронных пар (~1 эВ). Более того, корреляционные эффекты, как правило, проявляются в разной степени для разных электронных состояний.

В качестве примера можно привести расчет методом CIS/6-31+G* первых трех синглетных состояний бензола — ${}^1B_{2u}$, ${}^1B_{1u}$ и ${}^1E_{1u}$ [7]. Теоретическая оценка дает энергии возбуждения, завышенные на 1,25, 0,11 и 0,8 эВ, соответственно, по сравнению с экспериментом. Тот же порядок имеют отклонения энергий вертикальных (т.е. происходящих без изменения молеку-

лярной структуры) квантовых переходов от наблюдаемых величин в аналогичных расчетах (CIS/6-31+G*) молекулы пиридина [4]. В этом случае энергии возбуждения для первых трех синглетных состояний 1B_1 , 1B_2 и 1A_2 превышают экспериментальные значения на 1,65, 1,31 и 1,97 эВ.

Несмотря на существенную переоценку энергий возбуждения, метод CIS все же используют, применяя процедуру линейного масштабирования результатов [8–10]. Например, в работе [10] с помощью этого метода с базисами 6-31G* и 6-311+G** были рассчитаны спектры поглощения мероцианина 540 (**1**) и его продуктов фотопревращения:



Естественно, такой способ применим лишь в тех случаях, когда корреляционные эффекты проявляются примерно в равной степени для всех интересующих возбужденных состояний.

Довольно заметно улучшить результаты CIS помогает введение поправки на динамическую корреляцию, рассчитываемой методом теории возмущения второго порядка, который проводит приближенный учет двукратных возбуждений. Такой метод CIS(D) [5, 6], а также его вариант, использующий процедуру масштабирования спиновых компонент (SCS) на основе теории возмущений Мёллера—Плессе второго порядка [11], — SCS-CIS(D) с базисом aug-cc-pVTZ применялись для расчета энергии 0-0 переходов в серии органических молекул [12]. Среднее абсолютное отклонение теоретически предсказанных энергий переходов от эксперимента составило 0,19 и 0,22 эВ для методов CIS(D) и SCS-CIS(D), соответственно. В то же время энергии переходов для возбужденных состояний ${}^1B_{2u}$, ${}^1B_{1u}$ и ${}^1E_{1u}$ бензола оказались завышенными по отношению к наблюдаемым величинам на 0,43, 0,38 и 0,5 эВ, соответственно (CIS(D)). Тот же порядок погрешности имеют рассчитанные энергии состояний 1L_a и 1L_b (в номенклатуре Платта [13]) индола. Кроме того, во многих случаях отклонения от наблюдаемых величин для разных состояний одной и той же молекулы существенно различаются. Например, рассчитанная энергия перехода для 1L_a возбужденного состояния стирила практически точно совпала с экспериментом, в то время как для состояния 1L_b эта величина оказалась завышенной на 0,51 эВ (CIS(D)) и 0,37 эВ (SCS-CIS(D)). Это вполне объяснимо, поскольку в общем случае величина электронной корреляции зависит от состояния молекулы, а вводимая поправка к энергии возбуждения в методе CIS(D) такой зависимости не имеет.

Другой подход к расчету возбужденных состояний молекул основан на формализме связанных кластеров

(СС) [14–18]. Этот метод, являющийся в настоящее время наиболее точным для описания свойств основного состояния молекулярных систем, позволяет учесть более 90% динамической электронной корреляции.

В однодетерминантном варианте СС точная волновая функция основного состояния является результатом действия экспоненциального кластерного оператора на некоторое референтное состояние:

$$|\Psi_{cc}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad (6)$$

где $|\Psi_0\rangle$ — референтный (обычно хартри—фоковский) детерминант; \hat{T} — кластерный оператор:

$$\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu} \quad (7)$$

$$\hat{\tau}_{\mu} = \hat{\tau}_{ijk...}^{abc...} = a_a^+ a_i a_b^+ a_j a_c^+ a_k \dots \quad (8)$$

индексы a, b, c, \dots (i, j, k, \dots) относятся к занятым (вакантным) орбиталиям $|\Psi_0\rangle$; t_{μ} — кластерные амплитуды; $a^+(a)$ — электронные операторы рождения (уничтожения).

Энергия основного состояния и кластерные амплитуды определяются из уравнения Шрёдингера:

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E |\Psi_0\rangle \quad (9)$$

проектированием на состояния $|\Psi_0\rangle$ и $\hat{\tau}_{\mu} |\Psi_0\rangle$

$$\langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E \quad (10)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{\tau}_{\mu}^+ e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = 0 \quad (11)$$

Поскольку оператор $e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$ является неэрмитовым, его собственные вектора не ортогональны относительно друг друга и в общем случае могут быть линейно зависимыми. К указанным выше недостаткам добавляется плохая сходимость результатов метода для расчета возбужденных состояний [19]. Это вызывает фундаментальные трудности при попытках проведения расчетов отдельных возбужденных состояний в рамках метода СС для оценки энергий квантовых переходов.

В связи с этим используется ряд альтернативных подходов: методы уравнений движения связанных кластеров (ЕОМ-СС) [20–28] и методы линейного отклика связанных кластеров (LR-СС) [29–32] в различных вариантах приближения, а также метод конфигурационного взаимодействия адаптированных по симметрии кластеров (SAC-CI) [33, 34].

Во всех стандартных методах СС разложение (7) ограничивают несколькими первыми членами. Примером может служить приближение, учитывающее только одно- и двукратные возбужденные состояния — CCSD [35–37], а также его популярный вариант CCSD(T) [38], в котором доминантный эффект трехкратно возбужденных кластеров добавляется к энергии CCSD в рамках теории возмущений.

Выбор однодетерминантной волновой функции основного состояния в качестве нулевого приближе-

ния является стандартным приемом в методах связанных кластеров. Поэтому, чтобы получить достаточно точные значения энергии возбуждения, необходимо включение в разложение переходов более высоких порядков. Так, для корректного описания однократно возбужденных состояний необходимо учитывать вклады двукратных возбуждений, а для двукратно возбужденных — вклады трехкратных. Это в некоторой степени компенсирует недостатки референтной волновой функции и позволяет учесть многоконфигурационность возбужденных состояний. В тех случаях, когда однодетерминантное приближение достаточно корректно, методы связанных кластеров являются наиболее точными методами расчета. Если же это условие не выполняется, может наблюдаться существенное расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями энергий возбуждения.

Характерным примером могут служить расчеты спектров поглощения молекул N_2 и C_2 [39], основные состояния которых имеют многоконфигурационный характер. Как показали расчеты, в волновые функции этих состояний содержат существенные вклады трехкратные возбуждения и непренебрежимые вклады четырехкратных возбуждений. С другой стороны, эти молекулы имеют набор возбужденных состояний разной природы. Одни — преимущественно однократно возбужденные состояния, для других существенен или доминирует вклад двукратных возбуждений. В совокупности оба фактора приводят к тому, что для состояния ${}^1\Delta_g$ молекулы C_2 , характеризующегося двукратным возбуждением, энергия перехода, рассчитанная методом ЕОМ-ССSD, расходится с результатом расчета методом полного конфигурационного взаимодействия на 2,05 эВ. Такая разница имеет тот же порядок, что и сама энергия перехода (2,293 эВ). Даже в случае использования метода ЕОМ-ССSDT, учитывающего трехкратные возбуждения, ошибка снижается лишь до 0,4 эВ. Точность методов связанных кластеров снижается также и в случае применения к системам с открытой электронной оболочкой.

Ограниченность однодетерминантного приближения может быть преодолена в рамках многоконфигурационного подхода. Существующие варианты таких методов на основе формализма связанных кластеров [40–42] требуют гораздо больших вычислительных затрат по сравнению со стандартными методами СС, однако последние чрезвычайно трудоемки. Поэтому с практической точки зрения методы СС не могут конкурировать с многоконфигурационными методами, построенными на основе теории конфигурационного взаимодействия MR-CI [43–47]. Из них наиболее широко используются метод самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF) [46] и его вариант — метод теории возмущений полного активного пространства второго порядка (CASPT2) [47].

В теории CASSCF конфигурации возбужденных состояний разделяются между орбитальными подпространствами. Первое, неактивное, подпространство образуют орбитали, дважды занятые во всех конфигурациях; следующее, вторичное, подпространство формируют орбитали, незанятые во всех конфигурациях; в третьем, активном, пространстве находятся те орбитали, которые могут иметь все возможные варианты заполнения. В некотором смысле мы рассматриваем

полное конфигурационное взаимодействие в ограниченном, но вариационно-оптимизированном пространстве активных орбиталей. Таким образом, учитываются ситуации, близкие к вырожденным энергетическим состояниям молекул.

В методе CASPT2, использующем волновую функцию CASSCF в качестве нулевого приближения, неучтенная динамическая корреляция вводится в виде поправки, рассчитываемой в рамках теории возмущений, которая дает поправки первого порядка к волновой функции и второго порядка к энергии возбуждения. Таким образом, метод CASPT2 сбалансированно учитывает как статическую, так и динамическую электронную корреляцию.

Начальное разделение занятых орбиталей на активные и неактивные в методе CASPT2 определяется пространством конфигураций, в которых электроны распределены по активным орбиталам всеми возможными способами в соответствии с данной пространственной и спиновой симметрией. Если одна или несколько орбиталей, существенных для описания электронного спектра, не включены в активное пространство, возникает проблема так называемых внедренных состояний (intruder state).

Характерным примером таких состояний могут служить диффузные состояния. Эффект динамической корреляции для них обычно меньше, чем в случае более компактных валентных возбужденных состояний. В результате на нулевом уровне приближения диффузные состояния оказываются артефактно стабилизированными по отношению к валентным. Это может приводить к ситуациям случайного вырождения электронных состояний молекулы. Наиболее простой способ избавиться от этих проблем заключается в расширении активного пространства. Однако размер активного пространства ограничен техническими возможностями современной вычислительной техники, позволяющей рассматривать не более 12–14 активных орбиталей. Поэтому используется другой метод решения этой задачи, основанный на введении в гамильтониан нулевого приближения небольшого сдвига уровня [48].

Благодаря сбалансированному учету динамической и нединамической электронной корреляции метод CASPT2 позволяет рассчитывать энергии возбужденных состояний с достаточно высокой точностью (–0,2 эВ) [49–54]. Однако, если волновая функция в CASSCF является недостаточно хорошим приближением, могут возникать и большие погрешности расчетов. Примером может служить исследование электронных спектров имидазола [55], A' валентные возбужденные состояния которого сильно смешаны с низколежащими ридберговскими [56]. В этом случае абсолютная разница между рассчитанными и экспериментальными значениями энергий переходов в газовой фазе составляет в среднем 0,3 эВ.

Несмотря на ряд неоспоримых достоинств, метод CASPT2 все же ограничен в использовании молекулярными системами среднего размера (~20 атомов). Кроме того, правильный выбор активного пространства, в конечном счете определяющий качество результатов расчета энергии возбужденных состояний, не всегда очевиден. Поэтому в настоящее время активно развивается другая группа методов, применимых к

реальным химическим объектам, использующая формализм нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) [57–59].

Теоретической основой метода служит теорема Рунге—Гросса [58], которая утверждает взаимно однозначное соответствие зависящих от времени электронной плотности взаимодействующей системы и внешнего потенциала с точностью до некоторой функции, зависящей только от времени. Поиск решений соответствующих нестационарных уравнений Кона—Шэма основан на вариационном принципе, согласно которому для точной электронной плотности $\rho(r,t)$ вариация функционала действия $A[\rho]$ должна быть равна нулю:

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r,t) / i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) / \Psi[\rho](r,t) \rangle ;$$

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = 0 \quad (12)$$

где $\Psi[\rho](r,t)$ и $\hat{H}(t)$ — зависящие от времени волновая функция и полный гамильтониан системы.

Таким образом, для расчета электронной плотности взаимодействующей системы, находящейся в поле внешнего потенциала $v(r,t)_{ext}$, достаточно найти волновые функции $\phi_j(r,t)$:

$$\rho(r,t) = \sum_j |\phi_j(r,t)|^2 \quad (13)$$

В свою очередь функции $\phi_j(r,t)$ являются решениями нестационарных уравнений Кона—Шэма для не взаимодействующей системы, находящейся в поле некоторого эффективного потенциала $v_{eff}[\rho](r,t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(r,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}[\rho](r,t) \right) \phi_j(r,t) \quad (14)$$

$$v_{eff}[\rho](r,t) = v(r,t)_{ext} + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho](r,t) \quad (15)$$

$$v_{xc}[\rho](r,t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} \quad (16)$$

Величины $A_{xc}[\rho]$ и $v_{xc}[\rho](r,t)$ представляют собой обменно-корреляционную часть функционала действия и потенциал, точное выражение которого в общем случае неизвестно. В адиабатическом приближении обменно-корреляционный потенциал и его производные можно выразить через обменно-корреляционную энергию $E_{xc}[\rho]$, независимую от времени:

$$v_{xc}[\rho](r,t) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} ;$$

$$\frac{\delta v_{xc}[\rho](r,t)}{\delta \rho(r',t')} \equiv \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t) \delta \rho(r',t')} \delta(t-t') \quad (17)$$

В качестве следующего приближения энергию $E_{xc}[\rho]$ заменяют обменно-корреляционной энергией статического однородного электронного газа (приближение адиабатической локальной плотности — ALDA):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r)) \rho(r) d^3r \quad (18)$$

где $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ — обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, приходящаяся на одну частицу.

Другое широко используемое приближение частично учитывает пространственную неоднородность электронной плотности (обобщенное градиентное приближение — GGA) [60—63]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3 r \quad (19)$$

где $f(\rho(r), \nabla\rho(r))$ — некоторый полуэмпирический функционал.

Поскольку точное аналитическое выражение обменно-корреляционного потенциала неизвестно, на практике используют разнообразие модельные функционалы, среди которых наиболее распространены градиентно-скорректированные BLYP [64, 65], BP86 [63, 66], PBE и его гибридный вариант PBE1PBE [66, 67], локальный функционал SVWN [68], а также трехпараметрический гибридный функционал B3LYP [69].

Один из основных недостатков приближенных обменно-корреляционных функционалов заключается в их некорректном асимптотическом поведении. Дело в том, что кулоновский потенциал, входящий в выражение (15), включает в себя взаимодействие электрона с полной электронной плотностью, т. е. взаимодействие не только с остальными электронами, но и с самим собой. Для точного функционала этот эффект должен полностью компенсироваться вкладом обменных взаимодействий, определяющим его асимптотическое поведение [70]. Однако в случае приближенных функционалов этого не происходит, что и проявляется в указанном выше недостатке.

Если зависящий от времени потенциал достаточно слабый (случай спектров фотовозбуждения), то можно избежать полного численного решения уравнений Кона—Шэма (14), а использовать теорию линейного отклика.

Расчет энергии возбуждения по теории функционала плотности (TDDFT) основан на том факте, что зависящий от частоты линейный отклик конечной системы на возмущение внешним электромагнитным полем имеет дискретные полюса в точках, соответствующих энергиям возбуждения невозмущенной системы. Касида показал [71], что задача поиска полюсов функции отклика может быть сведена к решению уравнения на собственные значения, которые могут быть записаны в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (20)$$

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_i - \epsilon_a) + (ia | jb) + (ia | f_{xc} | jb) \quad (21)$$

$$B_{ia,jb} = (ia | bj) + (ia | f_{xc} | bj) \quad (22)$$

A^* и B^* — соответствующие комплексно сопряженные величины.

В адиабатическом приближении функционал $f_{xc}(r, r'; t - t') = \delta v_{xc}[\rho](r, t) / \delta \rho(r', t')$, называемый обменно-корреляционным ядром, выражается через вторые производные обменно-корреляционной энергии (17). Собственные значения и собственные вектора, получаемые из решения уравнения (20), соответствуют значениям энергии возбуждения и амплитуды переходов.

Для большинства валентных состояний, энергия которых лежит гораздо ниже первого потенциала ионизации, расчет в рамках TDDFT дает абсолютные величины средних погрешностей порядка 0,2—0,3 эВ. С другой стороны, в тех областях, где проявляется недостаток приближенного характера обменно-корреляционного функционала, отклонения могут быть гораздо большие. Это относится к состояниям, значительный вклад в которые вносят двукратные возбуждения, к переносу заряда между пространственно разделенными частями больших систем, к ридберговым состояниям, к системам, обладающим протяженной электронной π -системой.

Достаточно хорошая точность методов TDDFT описания валентных возбужденных состояний обусловлена тем, что разница энергий орбиталей Кона—Шэма, вносящих основной вклад в энергию возбуждения, обычно является очень хорошим приближением. Это связано с тем, что энергии виртуальных орбиталей Кона—Шэма оцениваются для N -электронной системы и, следовательно, более соответствуют одночастичной энергии возбужденного электрона, чем энергии дополнительного электрона в теории Хартри—Фока, где энергии виртуальных орбиталей оцениваются для системы $N+1$ электронов.

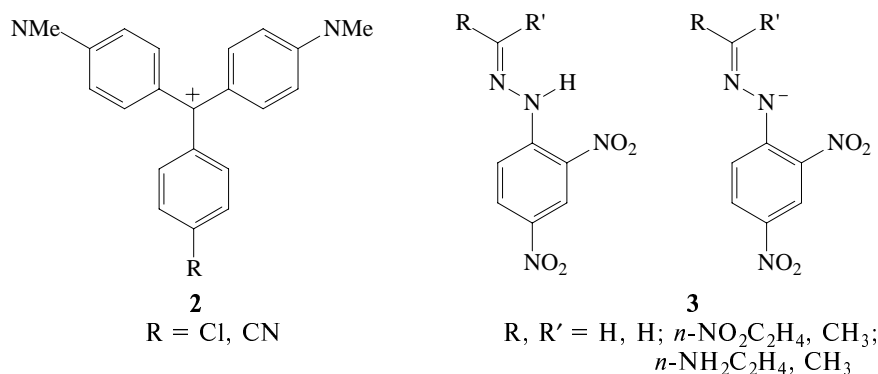
Проблема описания ридберговских состояний может быть связана с некорректным асимптотическим поведением приближенного функционала, экспоненциально убывающего на больших расстояниях. В этих случаях использование функционалов с асимптотически корректным поведением [72—74] существенно улучшает результаты.

Ошибки, возникающие при описании квантовых состояний, имеющих вклады двукратных возбуждений, непосредственно вытекают из того факта, что уравнения теории линейного отклика позволяют рассчитывать только однократные возбуждения. Классическим примером молекулярных систем, при исследовании которых методами TDDFT могут возникать подобные ошибки, являются полиены, в низколежащие синглетные состояния которых вносят существенный вклад двукратные возбуждения. Это подтверждают характеристики двухфотонного поглощения этих систем [75]. В работе [76] было показано, что для описания двукратных возбуждений в рамках TDDFT, существенным моментом является зависимость обменно-корреляционного ядра от частоты перехода.

Благодаря сравнительно небольшим вычислительным затратам в сочетании с достаточной точностью методы TDDFT используются для расчета спектров широкого круга молекулярных систем.

В работе [77] были исследованы спектры поглощения используемых в промышленности красителей: индиго, производных антрахинона, нафтохинона, азобензола и катионных красителей и др. Наилучшее согласие с экспериментом было получено в расчетах методом гибридного функционала B3LYP. Среднее абсолютное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных составило 0,21 эВ (в базе 6-31G); максимальная разница в 0,56 эВ обнаружена для катионных красителей 2.

Расширение базиса за счет поляризационных и диффузных функций оказало заметное влияние на результат только в случае гидразонов 3. Хуже вос-

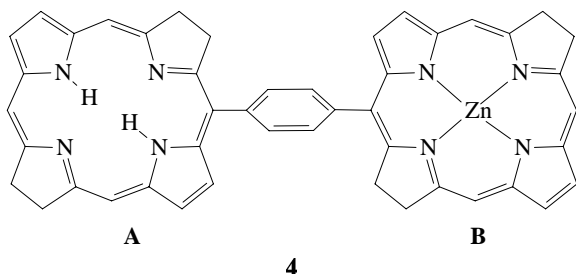


производятся энергии переходов для заряженных систем, что авторы объясняют влиянием среды.

В расчетах низших синглетных переходов для серии органических хромофоров, проведенных методом B3LYP/6-31+G*, средние абсолютные отклонения энергии перехода от экспериментальных величин составили 0,2–0,3 эВ [78, 79]. Неожиданно большое расхождение энергии перехода A'(π-π*) с экспериментом (0,7 эВ) было обнаружено для нитрометана.

Расчеты энергий π→π* синглетных переходов (¹L_a и ¹L_b) в полициклических ароматических углеводородах [80] с использованием гибридного (B3LYP) и градиентно-скорректированного (PB86) функционалов в базе сс-pVTZ дали средние абсолютные отклонения от эксперимента 0,23 и 0,13 эВ для первого синглетного перехода (¹L_b) и 0,18 и 0,49 эВ для второго перехода (¹L_a), соответственно. Столь сильная разница в энергиях различных переходов связана с тем, что состояние ¹L_a, имеющее преимущественно ионный характер, требует для корректного описания учета нелокальных эффектов, которые лучше воспроизводятся гибридным функционалом B3LYP, частично содержащим хартри-фоковский обменный член. В случае расчета триплетных состояний отклонения оказались значительно меньше.

Недооценка нелокальных свойств электронной плотности ярко проявляется в расчетах состояний, связанных с переносом заряда между пространственно разделенными частями молекул [81–84]. Характерным примером может служить исследование спектров поглощения комплекса цинкбактериохлорин-бактериохлорин **4** [84]:



Согласно TD B3LYP/6-31G* расчетам, возникающие в комплексе **4** низлежащие возбужденные состояния с энергиями 1,33, 1,46, 1,86 и 1,94 эВ имеют характер переноса заряда B→A. Дело в том, что в энергию возбуждения этих состояний основные вкла-

ды вносят электронные переходы между π-орбиталями, одни из которых описывают состояние электрона, делокализованного в части **B**, а другие — в части **A** комплекса **4**. Качественная оценка энергии возбуждения для низшего перехода, сделанная на основе рассчитанных величин потенциала ионизации цинкбактериохлорина (**B**), сродства к электрону бактериохлорина (**A**) и минимального расстояния между углеродными атомами тетрапиррольных колец, дала значение энергии возбуждения (2,69 эВ), в два раза превы-

шающее рассчитанное на уровне TDDFT (1,33 эВ). В таких случаях улучшить результаты помогает введение в невозмущенный гамильтониан нелокального хартри-фоковского обменного члена [85, 86].

Помимо обменно-корреляционного функционала, довольно заметное влияние на результаты расчета TDDFT оказывают структурные характеристики основного электронного состояния молекулы [87]. Переоценка π-электронной делокализации (в особенности при использовании «чистых» DFT функционалов), вызывающая изменение альтернатиции связей в сопряженных цепях [88] и торсионных углов в неплоских системах, может приводить к дополнительным погрешностям в определении энергии возбуждения, составляющим порядка нескольких десятых эВ [89].

Завершая рассмотрение методов исследования возбужденных состояний органических молекул, кратко остановимся на таких методах, использующихся в расчетах возбужденных состояний, как приближение случайных фаз (RPA) [90, 91], приближение поляризационного пропагатора (двухчастичная функция Грина) второго порядка (SOPPA) [92–95] и методы алгебраического диаграммного построения (ADC) [96–101] в разных вариантах приближения. Все они относятся к группе пропагаторных методов, позволяющих непосредственно получать энергии и дипольные моменты электронных переходов из выражений для динамической поляризуемости основного состояния системы. Основным недостатком этих методов является однодетерминантное приближение, которое не позволяет их использовать для расчетов многоконфигурационных состояний.

Точность метода RPA довольно низкая. Абсолютные отклонения от экспериментальных энергий переходов для ¹B_{2u}, ¹B_{1u} и ¹E_{1u} состояний бензола, рассчитанных этим методом, составляют 0,92, 0,32 и 0,56 эВ, соответственно. Гораздо более высокую точность имеет приближение SOPPA, учитывающее динамическую электронную корреляцию в рамках теории возмущения второго порядка. Для тех же переходов метод SOPPA показывает занижение наблюдаемых величин на 0,21, 0,19 и 0,19 эВ [95].

Метод ADC(2), в котором однократные возбуждения описываются во втором, а двукратные — в нулевом порядке теории возмущений, дает среднюю абсолютную погрешность расчета энергий переходов для молекул H₂O, HF, N₂ и Ne, равную 0,64 эВ при максимальной абсолютной погрешности 1,1 эВ. Испол-

зование в расчетах схемы ADC(3), описывающей однократные возбуждения в третьем порядке теории возмущений, позволяет снизить среднюю абсолютную ошибку до 0,17 эВ, а максимальную ошибку до 0,37 эВ [99]. По точности и вычислительным затратам ($\sim N^6$, где N – число базисных функций) метод ADC(3) сравним с методом CCSD.

В заключение дадим некоторые общие рекомендации по использованию методов расчета возбужденных состояний молекулярных систем.

Выбор базисного набора в расчетах определяется конкретной задачей. Минимальным рекомендуемым базисом может быть валентнорасщепленный базис с включением поляризационных функций для всех атомов, кроме водорода, — базис 6-31G*. Для описания более высоких возбуждений и ридберговских состояний требуется введение дополнительных диффузных функций.

Учитывая известные ограничения, наиболее оптимальными с точки зрения соотношения вычислительных затрат ($\sim N^3$) и качества результатов следует признать методы TDDFT. При правильно выбранном функционале и базисном наборе для описания валентных возбужденных состояний, имеющих преимущественно однократный характер, эти методы сравнимы по точности с теоретически более строгими методами. Поиск универсального обменно-корреляционного функционала, позволяющего с высокой точностью описывать возбужденные состояния разной природы, является одной из наиболее интригующих задач в этой области.

Метод CIS(D), рекомендуемый авторами работы [12] для расчета возбужденных состояний, с одной стороны, лишен недостатков, связанных с локальностью и асимптотическим поведением TDDFT функционалов, однако, с другой стороны, имеет проблемы, связанные с учетом динамической электронной корреляции. Кроме того, вычислительные затраты CIS(D), растущие в зависимости от размеров системы как N^5 , также ограничивают его использование.

Среди методов, основанных на формализме связанных кластеров, наиболее результативными являются те, которые включают эффект трехкратных возбуждений — EOM-CCSD(T), CC-3, в то время как приближения, учитывающие вклады только двукратных возбуждений — EOM-CCSD, CC2, SAC-CI, могут рассматриваться как менее качественные. Ввиду больших расчетных затрат, растущих как N^6 – N^7 , их применение ограничено молекулярными системами, состоящими из ~20 атомов. Кроме того, многоконfigurационный характер основного электронного состояния значительно снижает точность этих методов. Те же замечания можно отнести и к методам SOPPA и ACD(3).

Для расчета систем с многоконfigurационным характером основного электронного состояния оптимальным выбором будет метод CASPT2, который в настоящее время является наиболее универсальным методом исследования возбужденных состояний. Он применим ко всем молекулярным системам, независимо от природы основного и возбужденных состояний.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 05-03-08087 и аналитической ведомственной целевой программы РНП2.1.1.1938.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dreuw A., Head-Gordon M. Chem. Rev., 2005, v. 105, p. 4009.
2. Serrano-Andrés L., Merchán M. J. Mol. Struct. (Theochem), 2005, v. 729, p. 99.
3. Kutzelnigg W. Ibid., 1988, v. 181, p. 33.
4. Foresman J.B., Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. J. Phys. Chem., 1992, v. 96, p. 135.
5. Head-Gordon M., Rico R.J., Oumi M., Lee T. J. Chem. Phys. Lett., 1994, v. 219, p. 21.
6. Head-Gordon M., Grana A.M., Maurice D., White C.A. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 14261.
7. Stratmann R.E., Scuseria G.E., Frisch M.J. J. Chem. Phys., 1998, v. 109, p. 8218.
8. Shukla M.K., Mishra P.C. Chem. Phys., 1999, v. 240, p. 319.
9. Shukla M. K., Leszczynski J. Int. J. Quantum Chem., 2000, v. 77, p. 240.
10. Mach P., Urban J., Leszczynski J. Ibid., 2002, v. 87, p. 265.
11. Grimme S. J. Chem. Phys., 2003, v. 118, p. 9095.
12. Grimme S., Izgorodina E.I. Chem. Phys., 2004, v. 305, p. 223.
13. Platt J.R. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 484.
14. Coester F. Nucl. Phys., 1958, v. 7, p. 421.
15. Coester F., Kümmel H. Nucl. Phys., 1960, v. 17, p. 477.
16. Čížek J. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4256.
17. Čížek J. Adv. Chem. Phys., 1969, v. 14, p. 35.
18. Čížek J., Paldus J. Int. J. Quantum Chem., 1971, v. 5, p. 359.
19. Adamowicz L., Bartlett R.J. Ibid., 1987, v. 31, p. 173.
20. Geertsen J., Rittby M., Bartlett R.J. Chem. Phys. Lett., 1989, v. 164, p. 57.
21. Comeau D.C., Bartlett R.J. Ibid., 1993, v. 207, p. 414.
22. Stanton J.F., Bartlett R.J. J. Chem. Phys., 1993, v. 98, p. 7029.
23. Piecuch P., Bartlett R.J. Adv. Quantum Chem., 1999, v. 34, p. 295.
24. Kowalski K., Piecuch P. J. Chem. Phys., 2001, v. 115, p. 643.
25. Kowalski K., Piecuch P. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 347, p. 237.
26. Kucharski S.A., Wloch M., Musial M., Bartlett R.J. J. Chem. Phys., 2001, v. 115, p. 8263.
27. Hirata S. Ibid., 2004, v. 121, p. 51.
28. Kállay M., Gauss J. Ibid., 2004, v. 121, p. 9257.
29. Monkhorst H.J. Int. J. Quantum Chem. Symp., 1977, v. 11, p. 421.
30. Dalgaard E., Monkhorst H. J. Phys. Rev. A, 1983, v. 28, p. 1217.
31. Koch H., Christiansen O., Jørgensen P. Chem. Phys. Lett., 1995, v. 244, p. 75.
32. Christiansen O., Gauss J., Schimmelpfennig B. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, v. 2, p. 965.
33. Nakatsuji H. Chem. Phys. Lett., 1978, v. 59, p. 363.
34. Nakatsuji H. Ibid., 1979, v. 67, p. 329.
35. Purvis III G.D., Bartlett R.J. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 1910.
36. Scuseria G.E., Scheiner A.C., Lee T.J., Rice J.E., Schaefer III H.F. Ibid., 1987, v. 86, p. 2881.
37. Piecuch P., Paldus J. Int. J. Quantum Chem., 1989, v. 36, p. 429.
38. Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A., Head-Gordon M. Chem. Phys. Lett., 1989, v. 157, p. 479.
39. Kowalski K., Piecuch P. J. Chem. Phys., 2004, v. 120, p. 1715.
40. Mukherjee D. Chem. Phys. Lett., 1986, v. 125, p. 207.
41. Rittby M., Pal S., Bartlett R.J. J. Chem. Phys., 1989, v. 90, p. 3214.
42. Geertsen J., Rittby M., Bartlett R.J. Chem. Phys. Lett., 1989, v. 164, p. 57.

43. *Head-Gordon M., Rico R.J., Oumi M., Lee T.J.* Ibid., 1994, v. 219, p. 21.
44. *Buenker R.J., Peyersimhoff S.D., Butscher W.* Mol. Phys., 1978, v. 35, p. 771.
45. *McDonall J.J., Peasley K., Robb M.A.* Chem. Phys. Lett., 1988, v. 148, p. 183.
46. *Andersson K., Malmqvist P.-Å., Roos B.O.* J. Chem. Phys., 1992, v. 96, p. 1218.
47. *Roos B.O.* Adv. Chem. Phys., 1987, v. 69, p. 399.
48. *Roos B.O., Andersson K., Fülischer M.P., Serrano-Andrés L., Pierloot K., Merchán M., Molina V.* J. Mol. Struct.: (Theochem), 1996, v. 388, p. 257.
49. *Rubio-Pons O., Serrano-Andrés L., Merchán M.* J. Phys. Chem. A, 2001, v. 105, p. 9664.
50. *Schreiber M., González L.* Chem. Phys. Lett., 2007, v. 435, p. 136.
51. *Merchán M., Serrano-Andrés L., Slater L.S., Roos B.O., McDiarmid R., Xing X.* J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 5468.
52. *Pou-Amérigo R., Serrano-Andrés L., Merchán M., Ortí E., Forsberg N.J.* Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 6067.
53. *Serrano-Andrés L., Roos B.O.* Ibid., 1996, v. 118, p. 185
54. *Molina V., Merchán M., Roos B.O., Malmqvist P.-Å.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, v. 2, p. 2211.
55. *Serrano-Andrés L., Fülischer M.P., Roos B.O.* J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 6484.
56. *Machado F.B.C., Davidson E.R.* J. Chem. Phys., 1992, v. 97, p. 1881.
57. *Oddershede J.* Adv. Chem. Phys., 1987, v. 69, p. 201.
58. *Runge E., Gross E.K.U.* Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, p. 997.
59. *Petersilka M., Gossmann U.J., Gross E.K.U.* Ibid., 1996, v. 76, p. 1212.
60. *Langreth D.C., Perdew J.P.* Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 69.
61. *Langreth D.C., Mehl M.J.* Ibid., 1983, v. 28, p. 1809.
62. *Perdew J. P., Wang Y.* Ibid., 1986, v. 33, p. 8800.
63. *Perdew J. P.* Ibid., 1986, v. 33, p. 8822.
64. *Becke A.D.* Phys. Rev. A, 1988, v. 38, p. 3098.
65. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Phys. Rev. B, 1988, v. 37, p. 785.
66. *Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M.* Phys. Rev. Lett., 1996, v. 77, p. 3865.
67. *Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M.* Ibid., 1997, v. 78, p. 1396.
68. *Vosko S.H., Wilk L., Nussair M.* Can. J. Phys., 1980, v. 58, p. 1200.
69. *Becke A.D.* J. Chem. Phys., 1993, v. 98, p. 5648.
70. *Ciofini I., Adamo C., Chermette H.* Chem. Phys., 2005, v. 309, p. 67.
71. *Casida M.E.* In: Recent Advances in Density Functional Methods, Part I. Ed. D.P. Chong. Singapore: World Scientific, 1995, p. 155.
72. *van Leeuwen R., Baerends E.J.* Phys. Rev. A, 1994, v. 49, p. 2421.
73. *Grüning M., Gritsenko O. V., van Gisbergen S. J. A., Baerends E. J.* J. Chem. Phys., 2001, v. 114, p. 652.
74. *Görling A.* Phys. Rev. Lett., 1999, v. 83, p. 5459.
75. *Hudson B., Kohler B.* Annu. Rev. Phys. Chem., 1974, v. 25, p. 437.
76. *Maitra N.T., Zhang F., Cave R.J., Burke K. J.* Chem. Phys., 2004, v. 120, p. 5932.
77. *Guillaumont D., Nakamura S.* Dyes and Pigm., 2000, v. 46, p. 85.
78. *Fabian J., Diaz L.A., Seifert G., Niehaus T.* J. Mol. Struct. (Theochem), 2002, v. 594, p. 41.
79. *Fabian J.* Theor. Chem. Acc., 2001, v. 106, p. 199.
80. *Parac M., Grimme S.* Chem. Phys., 2003, v. 292, p. 11.
81. *Dreuw A., Weisman J. L., Head-Gordon M.* J. Chem. Phys., 2003, v. 119, p. 2943.
82. *Sobolewski A.L., Domcke W.* Chem. Phys., 2003, v. 294, p. 73.
83. *Dreuw A., Fleming G. R., Head-Gordon M.* J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, p. 6500.
84. *Dreuw A., Head-Gordon M.* J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 4007.
85. *Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai T., Hirao K.* J. Chem. Phys., 2004, v. 1210, p. 8425.
86. *Yanai T., Tew D. P., Handy N. C.* Chem. Phys. Lett., 2004, v. 393, p. 51.
87. *Masunov A., Tretiak S.* J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 899.
88. *Choi C. H., Kertesz M., Karpfen A.* J. Chem. Phys., 1997, v. 107, p. 6712.
89. *Zojer E., Beljonne D., Kogej T., Vogel H., Marder S. R., Perry J.W., Bredas J.L.* J. Chem. Phys., 2002, v. 116, p. 3646.
90. *Jorgensen P.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1975, v. 26, p. 359.
91. *Oddershede J.* Adv. Chem. Phys., 1987, v. 69, p. 201.
92. *Oddershede J., Jørgensen P., Yeager D.L.* Comp. Phys. Rep., 1989, v. 2, p. 35.
93. *Oddershede J.* Adv. Chem. Phys., 1987, v. 69, p. 201.
94. *Bak K.L., Koch H., Oddershede J.O., Christiansen O., Sauer S.P.A.* J. Chem. Phys., 2000, v. 112, p. 4173.
95. *Packer M. J., Dalskov E. K., Enevoldsen T., Jensen H. J. A., Oddershede J.* J. Chem. Phys., 1996, v. 105 p. 5886.
96. *Schirmer J.* Phys. Rev. A, 1982, v. 26, p. 2395.
97. *Trofimov A.B., Schirmer J. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1995, v. 28, p. 2299.
98. *Trofimov A.B., Stelter G., Schirmer J. J.* Chem. Phys. 1999, v. 111, p. 9982.
99. *Trofimov A.B., Stelter G., Schirmer J.* Ibid., 2002, v. 117, p. 6402.
100. *Gromov E.V., Trofimov A.B., Vitkovskaja N.M., Schirmer J., Köppel H.* Ibid., 2003, v. 119, p. 737.
101. *Trofimov A.B., Krivdina I.L., Weller J., Schirmer J.* Chem. Phys., 2006, v. 329, p. 1.