Новое поколение полуэмпирических методов молекулярного моделирования на основе теории групповых функций

А.Л. Чугреев *

Аннотация

Полуэмпирические методы моделирования молекулярных систмем, использующие приближение групповых функций для расчета электронной структуры применяется автором на протяжении многих лет. Представленный обзор охватывает общую конструкцию полуэмпирического метода, использующего групповые функции и результаты, полученные частными методами эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГ/КП), ориентированным на системы, содержащие ионы переходных металлов, и методами, основанными на приближении строго локальных геминалей (СЛГ), ориентированными на моделирование "органических" молекул.

1 Введение

Расчетные методы квантовой химии развиваются на протяжении 75 лет, начиная с работ Хюккеля 1931-32 годов [1–6], посвященных созданию полуэмпирического метода, носящего ныне его имя. Не вызывавший протеста полуэмпирический характер первых расчетных методов со временем стал рассматриваться, как требующий преодоления недостаток, к настоящему времени считающийся практически изжитым вследствие создания и совершенствования *ab initio* и DFT методов. Ключевая роль в этом развитии принадлежала, по существу, внешнему для самой квантовой химии фактору, а именно интенсивному совершенствованию вычислительных средств. Реальное же положение дел довольно сильно отличается от картины, в которой "все можно посчитать", если не *ab initio*, то уж в крайнем случае DFT методами. На самом деле, моделирование поведения сложных молекулярных систем, насчитывающих тысячи атомов, находится за пределами возможностей стандартных неэмпирических методов квантовой химии из-за катастрофического роста необходимых вычислительных ресурсов при увеличении размера системы. Зависимость потребности в вычислительных ресурсах (машинном времени, в первую очередь) составляет для

*Чугреев Андрей Львович Кафедра электрохимии Химического Факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"; Адрес: 105064, Москва, ул. Воронцово Поле, 10, тел. 916-21-24, факс 917-24-50, e-mail: tch@elch.chem.msu.ru

современных неэмпирических методов $N^5 \div N^7$, где N – число используемых в расчете одноэлектронных состояний (ОЭС). Особенно проблематичным является моделирование систем, содержащих атомы переходных или редкоземельных металлов и/или претерпевающих химические превращения. В результате многие практически важные и теоретически интересные системы и явления (упомянем лишь каталитически активные комплексы металлов, в том числе и металлсодержащие ферменты, как примеры, концентрирующие в себе наиболее существенные проблемы численного моделирования химичесих явлений) остаются в значительной степени за рамками их возможностей.

По этой причине в последнее время в литературе наблюдается оживление интереса к полуэмпирическим методам квантовой химии (см. обзор [7] и ссылки в нем). Счет различным полуэмпирическим методам идет на десятки, а если учитывать варианты параметризаций, то, наверное, и на сотни. В их рамках используются следующие основные приближения: (1) явно рассматриваются только валентные электроны; (2) используется минимальный (опять же – валентный) базисный набор одноэлектронных состояний; (3) пренебрегают 3-х и 4-хцентровыми интегралами кулоновского взаимодействия электронов; (4) используют параметрические выражения для расчета двухцентровых интегралов; (5) используют параметры для расчета одноцентровых матричных элементов; Подавляющее большинство методов использует также дополнительные (по отношению к уже перечисленным), но не менее фундаментальные приближения: (6) однодетерминантное приближение для пробной волновой функции электронов; (7) приближения МО ЛКАО для представления заполненных одноэлектронных состояний в однодетерминантной пробной функции; (8) пренебрежение интегралами перекрывания (использование приближения ортогонализованных атомных орбиталей – ОАО) для функций валентного базиса атомных орбиталей. Общим для всех методов является то, что ключевым объектом, определяющим поведение молекулярной системы, вместо оператора Гамильтона становится оператор Фока. Формулы, используемые для расчета его матричных элементов, содержат параметры, которые подбираются так, чтобы результаты расчетов тестовых наборов молекул минимально (в смысле наименьших квадратов) отклонялись от экспериментальных данных известных для такого набора. В качестве исходных данных, как правило, используют теплоты образования и характеристики равновесной молекулярной геометрии (длины связей, валентные и торсионные углы и т. д.).

Ряд рекордных по числу атомов молекулярных систем оказался доступен только лишь для полуэмпирического исследования. Среди работ такого рода следует упомянуть исследования моделей молекул РНК и полиглицина, содержавших соответственно 6304 и 19995 атомов [8]; модели белковой молекулы крамбина, содержавшей более 700 атомов [9]; модели плазминогена, содержавшей 1226 атомов [10], кластерные модели оксидов, содержавшие до 800 атомов [11]. Конечно, в этих работах, использовавших наиболее крупномасштабные модели, применялась более эффективная, чем традиционная диагонализация матрицы оператора Фока, процедура поиска подпространства заполненных МО, которая позволила ослабить обычную для полуэмпирических методов зависимость объема необходимых вычислительных ресурсов от размерности базиса с N^3 до N^2. Но и при аналогичных ухищрениях модели такого масштаба, очевидно, недоступны даже для разовых исследований ни *ab initio* ни DFT методами, не говоря уже о систематическом их применении для расчета больших серий молекул с целью выявления тенденций в рядах подобных соединений – естественная для химии постановка задачи, – или для массированного моделирования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) в молекулярно-динамическом или монте-карловсвком контекстах.

Несмотря на достигнутые успехи в развитии и применении полуэмпирических методов, некоторые классы задач остаются недоступными для исследования с их помощью, либо описываются с грубыми качественными ошибками. В частности, на протяжении многих десятилетий стандартными полуэмпирическими методами не удается описать: (1) барьеры вращения и относительную устойчивость конформаций органических соединений; (2) пирамидальность атома азота; (3) водородные связи; (4) слабые (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия; (5) молекулы, содержащие атомы фосфора; (6) соединения переходных металлов, а из химических процессов – большинство превращений, включающих разрыв старых и образование новых связей, а также каталитические процессы. Остается актуальной и проблема ослабления зависимости необходимых для проведения (полуэмпирического) расчета вычислительных ресурсов от размеров системы до линейной по N.

В литературе предложен ряд усовершенствований, введение которых, по мнению предлагающих их авторов, позволит разрешить проблемы, стоящие перед полуэмпирическими методами на протяжении десятилетий. Так, согласно [7]:

1. Ортогонализационные поправки, введенные в OMn методы [12, 13], позволят улучшить описание барьеров вращения и конформаций;

2. Расширение базисного набора за счет d-орбиталей необходимо для элементов тяжелее кремния и может существенно улучшить точность даже при добавлении к некоторым элементам первого ряда;

3. Эффективные потенциалы остовов, уже использованные в методах SINDO/1 [16] и OMn [12, 13], должны улучшить описание тяжелых элементов;

4. Дополнительный учет дисперсионных взаимодействий необходим для описания слабых взаимодействий.

Почти линейная масштабируемость достигается в рамках традиционных полуэмпирических методов за счет отказа от диагонализации матрицы Фока всей системы. С этой целью пренебрегают ее элементами, относящимися к парам базисных функций, центрированных на удаленных в пространстве атомах. Такое пренебрежение, однако, ничем не компенсируется (даже перепараметризация не производится), что приводит к более низкому качеству как собственно волновой функции, так и всего описания системы [17].

Можно убедиться, что качественные характеристики важных классов соединений (например, комплексов переходных металлов) или химических процессов (например, гомолитический разрыв химических связей) не воспроизводятся имеющимися полуэмпирическими методами не в силу недостатков параметризаций, о которых почти исключительно идет речь в литературе (см. выше), а в силу структурных дефектов, присущих используемому для волновой функции приближению самосогласовааного поля (ССП). Аналогично, и слишком сильная для использования в приложениях зависимость потребности в вычислительных ресурсах в случае полуэмпирических методов является следствием применяемого для ОЭС приближения МО ЛКАО с последующей диагонализацией оператора Фока.

Структурные дефекты полуэмпирических методов приписывают неучету корреляции электронов в волновой функции приближения ССП. Это, однако, не совсем точно. Современная теория различает динамические и нединамические корреляции, не давая, однако, четких определений. Под динамическими понимают такие корреляции, которые в принципе могут быть учтены параметрами полуэмпирического метода, а нединамические (статические) корреляции – это как раз те, которые проявляют себя в качественном отличии свойств рассматриваемой системы от картины, возникающей в приближении ССП пусть даже для перенормированного Гамильтониана. В силу близкодействующего характера корреляций для воспроизведения их качественных проявлений достаточно провести на приемлемом уровне расчет лишь ограниченной части молекулярной системы, не распространяя его на всю систему. Эта возможность формализуется групповыми функциями (ГФ), что создает привлекательную перспективу решить существенную часть проблем полуэмпирических методов за счет изменения вида пробной волновой функции так, чтобы в ней можно было учитывать качественные проявления корреляции электронов (нединамическую корреляцию).

Использование групповых функций эквивалентно разделению электронных переменных, заключающемуся в ограничении вида волновой функции *всех* электронов антисимметризованным произведением функций электронных групп, содержащих меньшее число электронов [26]. Физический (химически) групповые функции являются ничем иным, как "хромофорами" – т.е. определенными частями молекул, отвечающими за *цвет* (или другие наблюдаемые свойства) вещества. Именно эта идея была использована Хюккелем [1–6] для явного описания сопряженной π-системы ненасыщенной молекулы при помощи ограниченного числа переменных одного лишь хромофора (группы π-электронов) и учитывать воздействие окружения (в данном случае σ-системы) как слабое возмущение. При дальнейшем развитиии квантовой химии эта идея использовалась многократно, как в явном виде: исключение из рассмотрения атомных остовов в псевдопотенциальных и полуэмпирических методах [29], так и неявно: путем использования ограниченных базисов АО, чье взаимодействие с отброшенным бесконечным набором орбиталей никак не учитывается в рамках т.н. *ab initio* методов. В качестве других примеров использования "хромофоров" (хотя бы и не называемых так) можно привести конструирование эффективных потенциалов групп (фрагментов), которые моделируют воздействие окружения на молекулы [18–20].

Квантовая химия обыччно описывет основные экспериментальные факты и закономерности в области химии в терминах волновых функций. В то же время в теории используются такие интуитивные понятия, как химическая связь и неподеленная пара. Концепция химической связи тесно связана с понятием электронной пары, восходящим к Льюису [64]. Вопреки очевидной важности этйих понятии, оно практически не находят отражения в расчетных методах квантоврй химии, использующих делокализованное описание, тогда как химическая связь существенно локальна. Использование в химии интуитивных понятий таких как "связь"или "неподеленная пара" оказывается возможным в силу того, что для этих концептов удовлетворяется предложенный в [28] критерий выделимости фрагментов в системе: ”Фрагменты можно считать наблюдаемыми в том случае, если они проявляют воспроизводимое и естественное поведение. Если оказывается, что для рядов молекул изменения фрагментов укладываются на ту или иную кривую, параметры которой можно найти эмпирически, рассмотрев достаточное число членов ряда, то это доказывает, что выделение фрагментов имеет смысл”. Очевидно, что это так в случае органических молекул, поскольку значительная часть экспериментальных фактов, относящихся к органической химии (хотя конечно же не все), интерпретируется в терминах локальных связей, которые в этом смысле являются наблюдаемыми (или, следуя [28] , – полунаблюдаемыми) объектами, а потому теория (и расчетный метод) сконструированные в терминах наблюдаемых объектов представляла бы значительный интерес.

Именно такой подход представляется нам перспективным: развить качественные представления об электронной структуре молекулярных систем в терминах *наблюдаемых* в них подсистем (хромофоров) и научиться проводить расчеты с использованием адекватных изучаемой системе волновых функций, состоящих из групповых функций наблюдаемых подсистем. Это позволит вести расчет с относительно малыми вычислительными затратами используя *эффективные гамильтонианы электронов* (ЭГЭ) важных для дела хромофоров, при том, что дефекты ограниченной формы пробной волновой функции будут учтены их перенормированными матричными элементами. При этом явный вид перенормировки получается при оценке величины поправки к энергии (или какому-либо иному наблюдаемому свойству), возникающей из-за сделанных приближений.

2 Формальный вывод полуэмпирического метода с групповой пробной функцией

Применим теперь изложенные – очень общие – соображения к рассмотрению молекулярных систем с точки зрения выделения адекватных ”хромофоров” и конструкции описывания в их терминах. Прежде чем перейти к формальным выкладкам напомним основные определения и свойства приближения ГФ [30–33], которые понадобятся нам при их проведении.

2.1 Приближение групповых функций

Приближение ГФ, предложенное МакВини [30–33], представляет собой наиболее общую конструкцию, позволяющую разделить электронные переменные в задачах КХ.

Следуя МакВини, предположим, что система состоит из M "различимых" подсистем $A, B, C, \ldots$, каждой из которых принадлежит определенное число электронов $N_A + N_B + N_C + \ldots = N$.

Функция вида:

$$\begin{gathered} \psi(x_1,\ldots,x_N) = \mathcal{A}\left[\psi^A(x_1,\ldots,x_{N_A})\psi^B(x_{N_A+1},\ldots,x_{N_A+N_B})\ldots\right] = \\ = \psi^A(x_1,\ldots,x_{N_A}) \wedge \psi^B(x_{N_A+1},\ldots,x_{N_A+N_B}) \wedge \ldots = \\ = \bigwedge_{A=1}^{M} \psi^A \end{gathered} \tag{1}$$

где $\mathcal{A}$ обозначает оператор антисимметризации (проекционный оператор на полностью антисимметричное неприводимое представление группы подстановок N электронов) в координатном представлении, называется групповой функцией. ГФ (1) обладает следующим свойством симметрии: она является собственной функцией для каждого из операторов чисел частиц в подсистемах $\hat{N}_A, \hat{N}_B, \hat{N}_C, \ldots$ с собственными значениями $N_A, N_B, N_C, \ldots$, соответственно. Для того, чтобы описание в терминах *какой-либо* ГФ было приемлемым, достаточно, чтобы существовал набор операторов чисел электронов:

$$\hat{N}_A;\ \sum_A \hat{N}_A = \hat{N}$$

таких, чтобы каждый из них коммутировал с "существенной" частью H^0 точного гамильтониана H, так что:

$$\begin{gathered} \forall A \left[\hat{N}_A, H^0\right] = 0; \\ H = H^0 + V. \end{gathered} \tag{2}$$

Приближение ГФ применимо при условии, что слабым является "взаимодействие" V, определенное по отношению к части H^0 гамильтониана H, симметричной относительно группы, порожденной генераторами $\hat{N}_m$. Можно показать, что при выполнении условия "слабости"V малы и флуктуации числа электронов в каждой из групп. Таким образом формализуется требование "различимости" и возникает естественное разбиение молекулярной системы на наблюдаемые части.

Алгебраическое приближение [34] позволяет продвинуться несколько дальше в конструировании группового разбиения. Действительно, предположим, что сомножители в (1) удовлетворяют дополнительному условию сильной ортогональности:

$$\begin{gathered} \int \psi_r^{A*}(x_1, x_2 \ldots x_i \ldots x_{N_A})\psi_s^B(x_1, x_2 \ldots x_i \ldots x_{N_B})dx_i = 0 \\ \forall i \le \min(N_A, N_B), \end{gathered} \tag{3}$$

где x_i – координаты i-того электрона, включающие проекцию его спина. Согласно теореме сепарабельности [35] условие сильной ортогональности равносильно утверждению, что полное пространство одноэлектронных состояний (ОЭС) L системы разбито на ортогональные подпространства:

$$
\begin{gathered}
L = \bigoplus_A L_A = \bigoplus_A \operatorname{Im} P_A \\
\sum_A P_A = 1; P_A P_B = \delta_{AB} P_A \\
\operatorname{Im} P_A \cap \operatorname{Im} P_B = \{0\}, A \neq B; \\
\dim \operatorname{Im} P_A \geq N_A,
\end{gathered}
$$

($\oplus$ обозначает прямую сумму ортогональных подпространств, $\operatorname{Im} P$ обозначает подпространство, образованное всеми результатами действия проекционного оператора P, $\dim L$ – размерность (под)пространства L, $\cap$ обозначает теоретико-множественную операцию пересечения множеств) и каждая из функций сомножителей ψ^A является разложением по таким N_A-электронным слэтеровским детерминантам, что заполненные спин-орбитали в них принадлежат L_A и только ему. Пусть множество функций $\{|a_i\rangle \mid i = 1 \div \dim L_A\}$ образует полный ортонормированный базис в L_A. Определяя оператор $\hat{N}_A$, как

$$
\hat{N}_A = \sum_{i=1}^{\dim L_A} \mathsf{a}_i^+ \mathsf{a}_i, \tag{4}
$$

где a_i^+ (a_i) суть операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|a_i\rangle$, мы получаем требуемое разложение.

2.2 Электронная структура молекулярной системы в терминах хромофоров

Приступим теперь к формальному построению гибридного метода. Предположим, что со сложной молекулярной системой связан набор локальных ОЭС, которые могут быть разбиты на непересекающиеся подмножества, являющиеся базисами в соответствующих несущих подпространствах. Тогда волновая функция системы электронов в приближении ГФ имеет вид (1) [33]:

$$
\Psi_0 = \bigwedge_{A=1}^{M} \Phi^A \tag{5}
$$

Если волновая функция системы записана в виде ГФ (5), то электронные переменные, относяшиеся к разным подпространствам, очевидно, разделены. Эта форма пробной волновой функции конечно же является приближенной, так как в общем случае одноэлектронные матричные элементы гамильтониана между ОЭС, относящимися к разным подпространствам (группам) не равны нулю, и изменяют числа электронов в подсистемах (группах) т.е. дают вклад в возмущение V (2). Легко проверить, что именно эти операторные слагаемые приводят к появлению ненулевых коммутаторов операторов чисел частиц в группах (подпространствах) (4) с точным гамильтонианом. Чтобы учесть последствия сделанного приближения выведем вид (1) или (5) пробной волновой функции приближения ГФ из более общих соображений. Для этого мы рассмотрим волновую функцию более общего вида [36, 37, 78], отличающуюся от приближения ГФ тем, что число электронов в каждой из групп не является фиксированным. Обобщенная групповая функция (ОГФ) представляет собой линейную комбинацию антисимметризованных произведений ГФ-сомножителей, отвечающих различным распределениям данного числа электронов между группами:

$$\Psi_k = \sum_{\{N_A\}} \sum_{\{\alpha\}} C^k_{\{\alpha\}}(\{N_A\}) \bigwedge_A \Phi^A_\alpha(N_A) \tag{6}$$

В разложении (6) каждое распределение $\{N_A \mid A = 1 \div M\}$ электронов между группами удовлетворяет условию:

$$\sum_A N_A = N; \forall A, N_A \geq 0$$

$\Phi^A_\alpha(N_A)$ есть α-тая базисная функция N_A электронов, в которой только ОЭС подпространства L_A могут быть заполнены. Коэффициенты разложения $C^k_{\{\alpha\}}(\{N_A\})$ должны быть определены в рамках какой-либо вариационной процедуры.

Представление ОГФ (6) является очень общим. Любую многоэлектронную функцию можно представить в таком виде. Перый шаг к выводу приближения ГФ состоит в том, что только произведения с фиксированным распределением $\{\bar{N}_A\}$ электронов между группами (подпространствами) дают доминирующий вклад в ОГФ (6).

Теперь рассмотрим полный электронный гамильтониан H. Он может быть записан в формализме вторичного квантованния в соответствии с разбиением базиса ОЭС:

$$H = \sum_A H_A + \sum_{A<B} V_{AB}, \tag{7}$$

В формуле (7) операторы H_A содержат только произведения ферми-операторов рождения/уничтожения электронов в ОЭС группы A. Операторы взаимодействия V_{AB} в свою очередь содержат смешанные произведения операторов рождения/уничтожения, относящихся к группам A и B. (Возможны, конечно же и слагаемые пропорциональные произведениям фермионных операторов, принадлежащих к трем или четырем различным группам. Мы опустим их для упрощения. С этим ограничением вид гамильтониана (7) вполне общий).

С тем чтобы от оператора (7), действующего в пространстве ОГФ (6) к эквивалентному опреатору, действующему в пространстве функций с фиксированным распределением электронов между группами рассмотри оператор P, проецирующий N-электронные функции (6) на подпространство растянутое функциями, имеющими фиксированное число электронов $(\bar{N}_A)$ в каждой из групп A. Действуя на функции (6), оператор P обращает в нуль вклады всех состояний, имеющих распределение электронов между группами, отличное от зафиксированного. Состояния в подпространстве $\operatorname{Im} P$ имеют вид:

$$\Psi_k = \sum_{\{\alpha\}} C^k_{\{\alpha\}}(\{\bar{N}_A\}) \bigwedge_{A=1}^{M} \Phi^A_\alpha(\bar{N}_A) \tag{8}$$

Функции такого вида были введены в работах [46, 47] в контексте обоснования π-электронных теорий. Для упрощения мы ограничимся только такими операторами взаимодействия, которые включают перенос лишь одного электрона между группами (резонансное взаимодействие) и той частью двухэлектронного взаимодействия, которое сохраняет число электронов в группах. Тогда оператор взаимодействия в (7) примет вид:

$$\begin{gathered} V_{AB} = V^r_{AB} + V^c_{AB}, \\ V^r_{AB} = \sum_{a\in A, b\in B} v^r_{ab}(\mathsf{a}^+\mathsf{b} + \mathsf{b}^+\mathsf{a}) \\ V^c_{AB} = \sum_{aa'\in A, bb'\in B} (aa' \parallel bb')\mathsf{a}^+\mathsf{b}^+\mathsf{b}'\mathsf{a}' \end{gathered} \tag{9}$$

Здесь $(aa' \parallel bb')$ суть приведенные матричные элементы электрон-электронного взаимодействия:

$$(aa' \parallel aa') = (aa' \mid bb') - (ab' \mid ba')$$

Матричные элементы оператора V^r_{AB} обращаются в нуль для любой пары состяний в подпространстве $\operatorname{Im} P$ растянутом функциями (8). Действительно, операторы V^r_{AB} отвечают переносу электронов между группами A и B. Действуя на состояние из подпространства $\operatorname{Im} P$ оператор V^r_{AB} порождает состяния каждое из которых имеет распределение электронов по группам, отличающееся от характерного для состояний из $\operatorname{Im} P$. Состояния с различными распределениями электронов между группами ортогональны. В силу этого матричные элементы V^r_{AB} между состояниями $\operatorname{Im} P$ и обращаются в нуль. В общем плане такое поведение является недостатком приближения ГФ, поскольку на самом деле переносы электронов между группами имеют место. Учтем влияние переносов электронов между группами при помощи техники лёвдиновского парционирования [32–34, 39]. Тогда:

$$\begin{gathered} H_{eff}(E) = PH^0P + PV^{rr}(E)P \\ V^{rr}(E) = V^rQR(E)QV^r, \\ R(E) = (EQ - QH^0Q)^{-1}, \end{gathered} \tag{10}$$

где

$$H^0 = \sum_A H_A + \sum_{A<B} V^c_{AB} \tag{11}$$

и $Q = 1 - P$ есть дополнительный проекционный оператор. Тем самым точный гамильтониан, действующий в полном пространстве функций спроецирован на подпространство $\operatorname{Im} P$, а межгрупповые переносы электронов, нарушавшие разделение электронных переменных учтены поправочным слагаемым $V^{rr}(E)$, содержащим резольвенту оператора $H^0(q)$ в подпространстве $\operatorname{Im} Q$. Собственные значения эффективного гамильтониана (10) по построению совпадают с собственными значениями исходного точного гамильтониана.

После того, как задача об основном собственном значении спроецирована на подпространство $\mathrm{Im}\, P$ с фиксированным распределением электронов по группам ее решение можно искать в классе ГФ вида (5). Тем не менее и на этой стадии такая форма пробной волновой функции остается приближенной. Причина этого заключена в том, что подпространство $\mathrm{Im}\, P$ не исчерпывается одними только ГФ функциями – (антисимметризрванными) произведениями с фиксированным распределением электронов $\{\bar{N}_A\}$, а включает также и все их линейные комбинации, которые уже не являются функциями приближения ГФ. Поэтому единственная функция приближения ГФ должна быть определена на основе вариационного принципа, что совершенно аналогично стандартной конструкции метода ССП: точная волновая функция есть линейная комбинация детерминантов Слетера, но единственный детерминант используется для аппроксимации всего разложения.

Применение вариационного принципа к волновой пробной функции ГФ приводит к системе связанных задач на собственные значения с эффективными гамильтонианами H_A^{eff} для определения функций-сомножителей Φ^A в каждой из групп. Каждый из эффективных гамильтонианов зависит от функций основного состояния остальных групп [32, 33]:

$$\begin{gathered} H_A^{\mathrm{eff}}(E)\Phi_0^A = E^A(E)\Phi_0^A \\ H_A^{\mathrm{eff}}(E) = PH_AP + \sum_{B\neq A} \langle \Phi_0^B \mid PW_{BA}P \mid \Phi_0^B\rangle \\ PW_{BA}P = PV_{BA}^cP + PV_{BA}^{rr}(E)P \end{gathered} \tag{12}$$

Вычисление эффективных гамильтонианов групп требует усреднения операторов межгруппового взаимодействия. При таком усреднении по группе $B \neq A$ фермиоператоры группы A остаются неизменными. Поэтомы оба двухэлектронных оператора взаимодействия V^c и V^{rr} перенормируют одноэлектронную часть в гамильтонианах для каждой из групп $A = 1, ..., M$. Усреднение кулоновского взаимодействия выполняется легко в соответствии с рецептом [32, 33]:

$$\langle \Phi_0^B \left| PV_{BA}^c P \right| \Phi_0^B\rangle = \sum_{aa'\in A} \mathsf{a}^+\mathsf{a}' \sum_{bb'\in B} (aa' \mid\mid bb') \left\langle\left\langle \mathsf{b}^+\mathsf{b}'\right\rangle\right\rangle_B, \tag{13}$$

где

$$\left\langle\left\langle \mathsf{b}^+\mathsf{b}'\right\rangle\right\rangle_B = \langle \Phi_0^B \left| \mathsf{b}^+\mathsf{b}' \right| \Phi_0^B\rangle \tag{14}$$

Средние $\langle\langle \mathsf{b}^+\mathsf{b}'\rangle\rangle_B$ суть матричные элементы одноэлектронной матрицы плотности в выбранном базисе ОЭС, и, следовательно, выражение (13) имеет стандартную ССП форму.

Вычисление средних $\langle \Phi_0^B \left| PV_{BA}^{rr} \right| \Phi_0^B\rangle$ представляет собой более сложную задачу. Оператор $PV_{BA}^{rr}P$ имеет вид:

$$PV_{BA}^{rr}P = \sum_{aa'\in A, bb'\in B} v_{ab}^r v_{a'b'}^r (\mathsf{a}^+\mathsf{b}R(E)\mathsf{b}'^+\mathsf{a}' + \mathsf{b}^+\mathsf{a}R(E)\mathsf{a}'^+\mathsf{b}') \tag{15}$$

Усреднение последнего выражения по основному состоянию Φ_0^B группы B дает следующий одноэлектронный оператор, действующий на квантовые числа электронов в A-й группе:

$$\begin{aligned}\langle\langle PV_{BA}^{rr}P\rangle\rangle_B = \sum_{aa'\in A}\sum_{bb'\in B}(v_{ab}^r v_{a'b'}^r \mathsf{a}^+ \langle\langle \mathsf{b}R(E)\mathsf{b}'^+\rangle\rangle_B \,\mathsf{a}' \\ +v_{ab}^r v_{a'b'}^r \mathsf{a}\,\langle\langle \mathsf{b}^+R(E)\mathsf{b}'\rangle\rangle_B \,\mathsf{a}'^+)\end{aligned} \tag{16}$$

Можно проверить, что, несмотря на их несимметричный вид операторы $\langle\langle PV_{BA}^{rr}P\rangle\rangle_B$ (16) на самом деле эрмитовы.

Резольвенту $R(E)$ можно представить как:

$$R(E) = \sum_{i\in \mathrm{Im}Q}\frac{|i\rangle\langle i|}{E-E_i} \tag{17}$$

Она отвечает оператору H^0, включающему только кулоновские взаимодействия между подсистемами. Ее полюса E_i суть энергии состояний H^0, отличающихся от состояний подпространства $\mathrm{Im}\,P$ переносом одного электрона между группами A и B. Обозначим эти состояния $|i\rangle \in \mathrm{Im}Q$ как $|\alpha\to\beta\rangle$ или $|\beta\to\alpha\rangle$ соответственно направлению переноса. Энергии в выражении (17) определяются величинами потенциала ионизации I_α, I_β и сродства к электрону A_β, A_α подсистем:

$$E_i = \begin{cases} I_\alpha - A_\beta - g_{\alpha\beta} \\ I_\beta - A_\alpha - g_{\beta\alpha}\end{cases}, \tag{18}$$

где $g_{\alpha\beta}=g_{\beta\alpha}$ – величины кулоновского взаимодействия электрона и дырки в группах A и B. Условие выделимости (наблюдаемости) частей молекулярной системы предполагает, что энергии состояний с переносом заряда между группами (полюса резольвенты (17)) лежат много выше, чем интересующие нас энергии [?]. Поэтому для оценки эффективного гамильтониана (10) можно положить $E=0$. Тогда выражение (16) принимает вид:

$$\begin{aligned}\langle\langle V^{rr}\rangle\rangle_A &= \sum_{aa'}\sum_{bb'} v_{ab}v_{a'b'}\times \\ &\times\{\sum_{\beta\in \mathrm{Im}Q(N_B+1)} \mathsf{b}^+|\beta\rangle\langle\beta|\,\mathsf{b}' G_{aa'}^{(adv)}(A_\beta)+ \\ &+\sum_{\beta\in \mathrm{Im}Q(N_B-1)} \mathsf{b}\,|\beta\rangle\langle\beta|\,\mathsf{b}'^+ G_{aa'}^{(ret)}(I_\beta)\}\end{aligned} \tag{19}$$

где $G^{(ret)}(\epsilon)$ и $G^{(adv)}(\epsilon)$ суть запаздывающая и опережающая одноэлектронные функции Грина группы A, соответственно, в представлении ОЭС этой группы [41–45].

В заключение заметим, что распределение ОЭС между подсистемами позволяет определить и другие величины, характеризующие состав частей сложной системы. Так, для любого атома K можно определить:

$$P_K = \sum_A P_K^A$$
$$P_K^A = \sum_{a\in K\cap A}\langle\langle \mathsf{a}^+\mathsf{a}\rangle\rangle_A\,,$$

где средние вычислены по основным состояниям электронов подсистем.

Таким образом мы получили выражения для полной (электронной) энергии для системы, описывамой приближением ГФ и для эффективных гамильтонианов электронных групп, что дает исчерпывающее описание молекулярной системы (на принятом уровне теории). Полученные теоретические выражения будут использованы в последующих разделах для конструирования заявленных полуэмпирических методов.

3 Метод эффективного гамильтониана кристаллического поля

В этом разделе мы представим простую реализацию изложенного выше способа рассмотрения сложных молекулярных систем. Это – метод эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГ/КП) [82] является первым примером применения подхода, описанного в предыдущем разделе, к разделению электронных переменных в квантовохимической задаче, мотивированному особенностями электронной структуры исследуемого класса объектов.

Спин и симметрия основного состояния, а также спектры возбуждения d-электронов в классических (вернеровских) комплексах переходных металлов (КПМ) предопределяют большинство их интересных физических свойств (таких, как электронные спектры поглощения в видимой и ближней УФ области, магнитные свойства, и др.). Именно эти свойства хуже всего воспроизвести стандартными полуэмпирическими и *ab initio* методами КХ, использующими так или иначе приближение ССП. Замечательно то, что все интересные события в КПМ разворачиваются в d-оболочке металла, а лиганды остаются, как правило, инертными. (Именно эти соображения и лежали в основе теории кристаллического поля – ТКП, развитой Бете [48], ван-Флеком [49] и др.: интересен спектр состояний d-электронов – остальная часть комплекса или кристалла не имеет возбужденных состояний в исследуемой области энергий и проявляет себя только через "кристаллическое поле", индуцируемое в d-оболочке).

Поэтому в методе ЭГ/КП пробная волновая функция КПМ задана в виде прямого произведения функции полного конфигурационного взаимодействия (КВ) для электронов d-оболочки и функции приближения ССП остальных электронов. Мотивировкой же выбора приближения КВ для описания d-оболочки явилось то, что корреляция электронов (отклонение их поведения от предсказаний теории ССП) проявляет себя именно в свойствах d-оболочки, тогда как свойства остальной части комплекса, включающей лиганды и $4s$-, $4p$-оболочки атома металла, не требуют для своего описания ее привлечения по крайней мере на полуэмпирическом уровне. Другими словами – корреляции электронов в лигандах носят, скорее, динамический характер, тогда как корреляции в d-оболочке имеют качественные проявления и не могут быть учтены одной лишь перенормировкой параметров.

3.1 Метод эффективного гамильтониана и электронная структура КПМ

Для корректного описания электронной структуры КПМ необходимо построить метод, который бы явно учитывал корреляции электронов в d-оболочке атома переходного металла и необходимые детали электронного строения лиганднов. Необходимо отразить и то, что для большинства комплексов суммарный перенос заряда между d-оболочкой и окружением является незначительным (интересующие нас вернеровские комплексы легко и недвусмысленно классифицируются как d^7, d^5, *etc.* т.е. число электронов в *эффективной* d-оболочке являются хорошим квантовым числом – наблюдаемой величиной, что можно считать минимальным требованием для наблюдаемости данной части молекулярной системы). Поэтому для волновой функции КПМ можно использовать функцию, отвечающую ионной модели ТКП, т.е. функцию с фиксированным числом электронов в d-оболочке. Последовательный вывод ЭГЭ d-оболочки в духе предыдущего раздела позволяет выразить его параметры через характеристики электронной структуры окружения иона металла. Процедура явного учета корреляций после этого оказывается очень эффективной, поскольку распространяется только на d-оболочку, тогда как окружение может быть описано в менее коррелированном приближении.

В валентном приближении в качестве одноэлектронных базисных функций выберем атомные спин-орбитали, центрированные на атомах комплекса: $4s$-, $4p$- и $3d$-орбитали на атоме переходного металла и валентные орбитали на атомах лигандов. В соответствии с общей теорией разобъем выбранный базис ОЭС – атомных орбиталей (АО) на две части, первая из которых (d-система) содержит $3d$-АО переходного металла, а вторая (лигандная подсистема или l-система) содержит $4s$-, $4p$-АО переходного металла и валентные АО лигандов. В соответствии с таким разбиением полный гамильтониан КПМ в валентном приближении можно записать в виде:

$$H = H_d + H_l + V^c + V^r, \tag{20}$$

где H_d – гамильтониан d-электронов в поле остовов атомов комплекса; H_l – гамильтониан электронов лигандной подсистемы; V^c и V^r – операторы кулоновского и резонансного взаимодействия между двумя подсистемами, соответственно. Это, очевидно, соответствует общему рецепту разбиения (7).

Точные волновые функции состояниий системы, описываемой гамильтонианом (20), можно представить как суперпозиции функций (6), отвечающих различным способам распределения N валентных электронов по двум (d- и l-) системам. При помощи техники парционирования Лёвдина и, учитывая, что оператор V^c коммутирует с операторами чисел частиц в d- и l-системах, и в гамильтониане (20) только слагаемое V^r приводит к появлению ненулевого эффективного взаимодействия в $H^{\text{eff}}(E)$ (10) для КПМ можно представить в виде:

$$\begin{aligned} H^{\text{eff}} &= PH^0P + V^{rr} \\ H^0 &= H_d + H_l + V^c \\ V^{rr} &= PV^rQ(EQ - QH^0Q)^{-1}QV^rP, \end{aligned} \tag{21}$$

что повторяет (10) с поправкой на обозначения.

В соответствии со сделанными ранее замечаниями для оценки параметров метода ЭГ/КП нам понадобится достаточно точное описание электронной структуры l-системы. Простой алгоритм оценки решений системы уравнений (**??**), предложенный в нашей работе [82], заключается в решении уравнения для Φ^l в приближении ССП, и вычислении соответствующих одноэлектронной матрицы плотности, орбитальных энергий и коэффициентов МО ЛКАО и их использовании для построения H_d^{eff} в соответствии с (19).

3.1.1 Эффективные гамильтонианы l- и d-систем КПМ

Выражение для H_l^{eff} имеет вид:

$$H_l^{\text{eff}} = H_l + \langle\langle V^c \rangle\rangle_d + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_d, \tag{22}$$

где символ $\langle\langle \ldots \rangle\rangle_d$ означает усреднение по состоянию d-оболочки. Будем считать, что H_l записан в каком-нибудь из приближений семейства ZDO. В силу замечаний раздела 1 для вычисления ЭГЭ d-оболочки необходимо знать спектр оператора H^0 в подпространстве $\operatorname{Im} Q$, определяемый в том числе орбитальными энергиями l-системы. Эти энергии должны быть вычислены в отсутствие d-системы, т.е. при учете полной экранировки части остовного заряда атома металла d-электронами, но без эффективного резонансного взаимодействия. Вследствие этого при расчете параметров электронной структуры (ПЭС) l-системы для использования последних в расчете ЭГЭ d-системы в выражении (22) необходимо отбросить слагаемое $\langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_d$.

Слагаемое $\langle\langle V^c \rangle\rangle_d$, описывает кулоновское взаимодействие электронов l-системы с электронной плотностью в d-оболочке. Оно сводится к перенормировке одноэлектронных параметров затравочного гамильтониана H_l в соответствии с формулами [82]:

$$U_{ii}^{\text{eff}} = U_{ii} + \frac{n_d}{5} \sum_{\mu} g_{\mu i} \tag{23}$$

$$V_{LM}^{\text{eff}} = V_{LM} - e^2 n_d F_0(R_L) \tag{24}$$

Аналогично для H_d^{eff}:

$$H_d^{\text{eff}} = H_d + \langle\langle V^c \rangle\rangle_l + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_l,$$

где $\langle\langle \ldots \rangle\rangle_l$ означает усреднение по основному состоянию l-системы, получаем:

$$H_d^{\text{eff}} = C + \sum_{\mu,\nu,\sigma} U_{\mu\nu}^{\text{eff}} \mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+} \mathsf{d}_{\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu \mid \rho\eta) \mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+} \mathsf{d}_{\rho\tau}^{+} \mathsf{d}_{\eta\tau} \mathsf{d}_{\nu\sigma}, \tag{25}$$

где C – константа, а эффективные одноэлектронные параметры содержат поправки от кулоновского и резонансного взаимодействия с l-системой:

$$U_{\mu\nu}^{\text{eff}} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu\nu}^{\text{atom}} + W_{\mu\nu}^{\text{ion}} + W_{\mu\nu}^{\text{cov}}. \tag{26}$$

Здесь

$$W_{\mu\nu}^{\rm atom} = \delta_{\mu\nu} \sum_{i \in s,p} g_{\mu i} P_{ii}. \tag{27}$$

Ионный вклад $W_{\mu\nu}^{\rm ion}$ равен

$$W_{\mu\nu}^{\rm ion} = \sum_{L} Q_L V_{\mu\nu}^{L}, \tag{28}$$

а резонансный (или ковалентный) вклад $W_{\mu\nu}^{\rm cov}$ равен

$$W_{\mu\nu}^{\rm cov} = - \sum_{j}^{(MO)} \beta_{\mu j} \beta_{\nu j} \left(\frac{(1-n_j)^2}{\Delta E_{dj}} - \frac{n_j^2}{\Delta E_{jd}} \right), \tag{29}$$

где $n_j = 0, 1$ – число заполнения j-той МО l-системы; ΔE_{dj} (ΔE_{jd}) – энергия возбуждения электрона с d-орбитали (с j-й МО) на j-ю МО (d-орбиталь):

$$\begin{aligned} \Delta E_{dj} &= I_d + \epsilon_j - g_{dj} \\ \Delta E_{jd} &= -\epsilon_j - A_d - g_{dj}, \end{aligned} \tag{30}$$

легко получающихся и (19).

3.2 Электронное строение и d-d спектры КПМ.

Описанный в предыдущем разделе метод ЭГ/КП был программно реализован и использован для расчетов электронной структуры и оптических спектров большого числа КПМ, для которых имеются достаточно надежные экспериментальные данные по геометрическому строению и оптическим спектрам поглощения в видимой области (d-d-спектрам). Для расчета выбирались только такие комплексы, в которых низшими электронными возбуждениями являются возбуждения d-d-типа. Такое ограничение является необходимым для применимости сделанных при выводе теории предположений.

Заметим, что уравнение Шредингера с эффективным гамильтонианом $H_d^{\rm eff}(E)$ имеет множество решений, которые описывают возбужденные состояния d-системы при условии, что l-система заморожена в своем основном состоянии. При этом электронная энергия системы, состояние которой выражено волновой функцией вида (**??**), имеет вид [32,33]:

$$\mathcal{E}_\delta = E_\delta^d + E^l, \tag{31}$$

где

$$E_\delta^d = \langle \Phi_\delta^d \left| H_d^{\rm eff} \right| \Phi_\delta^d \rangle ; E^l = \langle \Phi_0^l \left| H_l \right| \Phi_0^l \rangle .$$

Хотя характеристики подсистем входят в приведенное выражение несимметрично (только величины E_δ^d суть электронные энергии d-системы, т.е. собственные значения ее эффективного гамильтониана), разности $E_\delta^d - E_0^d$ можно рассматривать как оценки энергий возбуждений системы, локализованных в d-системе.

Для проведения расчетов l-системы использовались полуэмпирические методы CNDO, INDO, MINDO/2 и MINDO/3. При дальнейшем развитии подхода была изучена возможность использования для расчетов l-системы метода SINDO1 [52]. Детали параметризации метода ЭГ/КП описаны в [51]. Основной массив тестовых расчетов октаэдрических комплексов был выполнен в работах [82–84] и суммирован в [51]. Там же приведены значения всех полуэмпирических параметров, использовавшихся в расчетах.

3.2.1 Тестовые расчеты. Октаэдрические комплексы.

Методом ЭГ/КП были проведены расчеты следующих серий комплексов: MF_6^{4-} , M = Mn, Fe, Co, Ni; MCl_6^{4-} , M = V, Mn, Fe, Co, Ni, $M(H_2O)_6^{2+}$, M = V, Mn, Fe, Co, Ni; и $M(NH_3)_6^{2+}$, M = Co, Ni. Спектр низших электронных возбуждений в этих комплексах является d-d-спектром и обычно интерпретируется на основе ТКП для октаэдрической (O_h) симметрии. Эмпирические параметры теории ($10Dq$, B и C) для этих комплексов хорошо известны [21, 50]. Результаты расчетов энергий возбуждения d-оболочек рассмотренных комплексов показывают, что подбором масштабирующих множителей (параметров β^{ML} характерных для пар металл-донорный атом) удается добиться удовлетворительного согласия рассчитанных энергий с экспериментальными данными по спектрам поглощения, интерпретированными в рамках ТКП. Во всех случаях удается правильно воспроизвести симметрию и мультиплетность основного состояния. Этот результат подтверждает обоснованность выбранной нами модели и сделанных приближений. Мы не будем приводить обширные таблицы сопоставления спектральных и расчетных характеристрик комплексов, имеющиеся в наших оригинальных работах и в [51]. Приведем в качестве примера результат тестового расчета спектра октаэдрического иона $MnCl_6^{4-}$ в сравнении с экспериментом (Табл. 5). Как можно видеть, для большинства линий подбор одного параметра позволяет добиться практически идеального согласия расчета и эксперимента. Суммарная информация, характеризующая качество подгонки параметров, такова. Было рассмотрено 16 комплексов, перечисленных выше. Для тестирования и параметризации метода было использовано 70 спектральных линий, интерпретированных экспериментаторами как d-d-переходы. В результате подбора параметров β^{ML} оказалось, что относительная ошибка превышает 10% в трех случаях из 70, а ошибка, превышающая 5% встречается еще в восьми случаях. Сами экспериментальные данные, однако, нельзя считать однородными, поскольку для некоторых высоколежащих переходов следует ожидать большой относительной ошибки за счет сильного взаимодействия с состояниями с переносом заряда $d \to l$ и $l \to d$. Такие линии идентифицируются в литературе, как вообще плохо поддающиеся описанию в рамках ТКП. Для всех остальных переходов ошибка расчета с подобранными параметрами сопоставима с ошибкой определения самих энергий переходов с учетом того, что нами были использованы данные по переходам как в кристаллах, так и в растворах, содержаших комплексные ионы. С учетом этого точность описания тестового набора можно считать удовлетворительной.

3.2.2 Тетраэдрические комплексные анионы MCl_4^{2-}.

Значение расчетов тетраэдрических комплексов MCl_4^{2-}, M = Mn, Fe, Co, Ni методом ЭГ/КП для нашего подхода состоит в том, что такой расчет является простейшим тестом на переносимость параметров β^{MCl}. Низшими электронными возбуждениями в ионах MCl_4^{2-} являются возбуждения d-d-типа, что позволяет использовать предложенный подход к описанию их электронной структуры. Расчеты проводили для идеально тетраэдрической геометрии комплексов.

Расчеты проводились с использованием двухцентровых параметров, подобранных по экспериментальным энергиям d-d-переходов в октаэдрических комплексах MCl_6^{4-}. Правильное предсказание мультиплетности и симметрии основного состояния комплексов MCl_4^{2-}, а также удовлетворительное согласие между рассчитанными и наблюдаемыми в эксперименте энергиями переходов свидетельствуют о хорошей переносимости (трансферабельности) параметров β^{MCl} между КПМ с различными координационными числами. В качестве примера приведем результат расчета спектра иона $MnCl_4^{2-}$ с использованием параметра β^{MnCl}, подобранного для октаэдрического комплекса, в сопоставлении с экспериментом (Табл. 5). Мы видим практически идеальное согласие между расчетом и экспериментом. Возможность описать тетраэдрические комплексы при помощи параметров, подобранных для октаэдрических, свидетельствуют о внутренней согласованности теории.

3.2.3 Спин-активные комплексы Fe(II).

В дальнейшем метод ЭГ/КП применялся к анализу экспериментальных данных в наших работах [**?**, 86]. Наиболее выраженный успех был достигнут при описании спин-активных комплексов Fe(II) с конфигурацией d^6, для которых возможны основные состояния со спином 0 в сильном поле лигандов, 2 в слабом поле. Молекулы с меньшей мультиплетностью называются низкоспиновыми (НС,LS), с большей – высокоспиновыми (ВС,HS).

В случае, когда поле лигандов таково, что $10Dq$ близка к средней энергии кулоновского взаимодействия электронов, молекула комплекса при небольшом изменении геометрических параметров и соответствующем изменении $10Dq$ изменяет мультиплетность центрального иона. Если изменение геометрии индуцируется изменением температуры или давления, такое явление называется спиновым переходом (СП – spin crossover, spin transition) или спиновой изомерией, а комплексы, обнаруживающие его – спиновыми изомерами или спин-активными комплексами. К настоящему времени известно более 100 таких веществ (см.обзоры [54, 55]). Основной массив экспериментальных данных относится к шестикоординированным псевдооктаэдрическим комплексам типа $[Fe(II)\cdot N_6]$ с органическими азотсодержащими лигандами.

Геометрии ВС и НС состояний некоторых спин-изомерных молекул известны из эксперимента. Они отличаются расстояниями металл-лиганд, как правило, примерно на 0.2 Å и гораздо меньше (в процентном отношении) валентными углами лиганд-металл-лиганд (около 5°). Лиганды при СП, в общем, не меняют свою геометрию и смещаются как целое в координационной сфере металла.

Такой набор свойств делает КПМ со спиновой изомерией привлекательным объектом как для тестирования метода ЭГ/КП, так и для его применения как инструмента исследования. Так в комплексе $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ длина связи Fe-N(phen) составляет ≈ 2.2 Å (ВС, $T \simeq 293$ K) и 2.01 Å (НС, $T \simeq 130$ K); углы N(phen)-Fe-N(phen) составляют приблизительно 76°(ВС) и 82°(НС). Длины других связей в ВС и НС структурах мало (по сравнению с приведенными) отличаются друг от друга или вообще не изменяются. Нами в работе [86] были проведены расчеты по методу ЭГ/КП для экспериментальных геометрий НС и ВС комплексов $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ и $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$. В рамках расчета нам удалось воспроизвести полный спин основного состояния для каждой соответствующей экспериментальной геометрии. Рассчитанная средняя энергия переходов НС комплекса $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$ $^1A_1 \rightarrow^3 T_{1g}$ 9930 см$^{-1}$ сопоставима с экспериментальной полосой 10400 см$^{-1}$, а рассчитанная средняя энергия переходов $^1A_1 \rightarrow^1 T_{1g}$ 17930 см$^{-1}$ с экспериментальной полосой 18500 см$^{-1}$. Для ВС изомера в эксперименте наблюдается плохо разрешенная полоса при 11900 см$^{-1}$. Наш расчет помещает высокоэнергетическую компоненту расщепленного по Яну-Теллеру разрешенного по спину перехода $^5T_{2g} \rightarrow^5 E_g$ при 10900 см$^{-1}$. В той же области энергий находятся запрещенные по спину переходы $^5T_{2g} \rightarrow^3 T_{1g}$ (средняя энергия – 10700 см$^{-1}$) и $^5T_{2g} \rightarrow^1 A_{1g}$ (10900 см$^{-1}$). Таким образом, можно считать согласие между расчетными и экспериментальными данными вполне приемлемым. Оно достигнуто с использованием единой параметризации, что позволяет утверждать, что не только значения параметров ЭКП для фиксированной геометрии передаются методом ЭГ/КП с необходимой точностью, но также и их зависимость от межъядерного расстояния в интервале значений характерных для КПМ.

3.2.4 Металлопорфирины

Эффективная трактовка нединамических корреляций в методе ЭГ/КП применительно к спин-активным комплексам Fe(II) с азотсодержащими лигандами [86] позволяет надеятся, этом метод окажется успешным применительно к задачам об основном состоянии и низкоэнергетическом спектре металлопорфиринов. Соответствующее исследование было было предпринято в [87]. Исследования электронной структуры ССП *ab initio* расчеты металлопорфиринов систематически дают неверный результат переоценивая относительную стабильность ВС основных состояний. В случае MnP (P – порфин) секстетное состояние $^6A_{1g}$ есть истинное основное состояние [56]. Однако, в случае CoP полученное в *ab initio* расчете основное состояние оказывается квартетом [57], а для FeP – квинтетом [58]. В обоих случаях использование ограниченного КВ частично улучшает ситуацию в том отношении, что энергии состояний, отвечающих экспериментальному значению спина (дублет для кобальта и триплет для железа) понижаются; однако, основное состояние остается высокоспиновым в противоречии с экспериментом даже при достаточно широком наборе конфигураций [58]. Относительно же FeP ситуация складывается достаточно скандальная: систематическое "улучшение"применямых *ab initio* методов при расширении активного пространства приводит к ухудшению результата [22]. Метод

ЭГ/КП при применении к металлопорфиринам существенно улучшает ситуацию. Для планарной геометрии трех рассмотренных металлопорфиринов во всех случаях удается воспроизвесть экспериментальные спин и симметрию основных состояний с использованием параметров β^{MN}, подобранных для октаэдрических комплексов этих металлов.

3.2.5 Оксиды переходных металлов.

Электронная структура материалов, основанных на оксидах переходных металлов (ОПМ), таких как высокотемпературные сверхпроводящие купраты [23], представляет значительный интерес. Для того, чтобы вычислить d-d-возбуждения ОПМ в литературе используется кластерное приближение, сводящееся к рассмотрению одиночного иона переходного металла (ИПМ) и его ближайшего окружения.

В работе [89] мы провели кластерные расчеты ОПМ с использованием кластеров большого размера и сравнили их с результатами наших расчетов [90], выполненных на минимальных кластерах. Этот подход позволил нам оценить все эффекты кристаллического окружения. Экспериментальные данные относятся к довольно сильно различающимся ситуациям: спектрам оптического поглощения в объеме кристалла и спектрам энергетических потерь электронов высокого разрешения (СЭПЭВР) на их поверхностях. Эти данные удалось проинтерпретировать при помощи расчетов ЭГ/КП ионов металлов в объеме и на поверхности 5×5×5 кластеров. Результаты вычислений для иона Co^{2+} в объеме не очень сильно отличаются для кластеров минимального размера и 5×5×5. Однако, для поверхностных состояний увеличение размера кластера значительно улучшает описание низкоэнергетических состояний, наблюдаемых в спектрах СЭПЭВР [62]. Согласно вычислениям и измерениям [62, 63], низшее возбужденное ^4E состояние имеет энергию 0.05 эВ. Это очень хорошо согласуется с вычислениями нашей работы [89] (0.03 эВ). Напротив, в [90] энергия возбужденного состояния ^4E была оценена в 0.45 эВ с использованием минимального поверхностного кластера CoO_5^{8-}.

Завершая описание применений метода ЭГ/КП к исследованию спектров d-d-возбуждений в КПМ и родственных системах упомянем, что в нашей работе [93] метод ЭГ/КП был реализован с использованием INDO параметризации для расчета электронной структуры l-системы, а в работе [94] распространен на комплексы трехзарядных ионов $3d$-элементов. В обоих случаях параметризация проводилась применительно к расчету основных состояний и спектров низкоэнергетических возбуждений d-оболочки их фторо-, хлоро-, аква-, амино- и цианокомплексов. Расчет энергий переходов в d-d-спектрах методом ЭГ/КП с подобранной нами параметризацией дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. Расхождения укладываются в интервал 1000 см$^{-1}$, за исключением цианидных комплексов, в которых некоторые рассчитанные энергии переходов отклоняются от экспериментальных полос до 2000 см$^{-1}$.

4 Полуэмпирическая квантовая химия в приближении СЛГ. Методы линейного роста.

В предыдущем разделе мы использовали разбиение электронов на группы для того, чтобы решить проблемы полуэмпирического описания электрнной структуры и спектров низкоэнергетических возбуждений КПМ, не находившие своего решения на протяжении многих десятилетий. Эти результаты продемонстрировали полезность общей схемы разделения электронных переменных, использованной нами. В данном разделе мы применим предложенную в разделе 1 общую модель конструирования полуэмпирического метода, оперирующего с наблюдаемыми частями молекулярной системы, к случаю молекул, которые характеризуются наличием двухэлектронных двухцентровых связей. В качестве результата мы получим семейство полуэмпирических методов расчета электронной структуры органических молекул, обладающих свойством линейной зависимости объема необходимых вычислительных ресурсов от размеров системы. Хотя проблема построения $O(N)$ КХ методов представляется на первый взгляд совершенно отличной от проблемы описания КПМ, чьи свойства определяются группой сильно коррелированных электронов в d-оболочке ИПМ (в противоположность слабо коррелированным электронам в органических лигандах) между ними существует глубокая внутренняя связь. Обе в конечном итоге сводятся к выбору адекватного способа разделения электронных переменных. Анализ волновой функции приближения ССП показывает, что и в случае органических молекул ее использование может приводит к ряду существенных проблем. Так, асимптотическое поведение волновой функции приближения ССП при больших межъядерных расстояниях некорректно. Этот факт хорошо известен на примере молекулы водорода, для которой расчет энергии диссоциации в приближении ССП дает неправильные результаты. Причиной ошибки является то, что при увеличении межъядерного расстояния корреляции электронов играют все более существенную роль, что никак не отражается в волновой функции приближения ССП. Тот же дефект приближения ССП проявится во всех случаях, когда происходит гомолитический разрыв σ-связей. В полуэмпирических методах, основанных на приближении ССП, он компенсируется подбором параметров.

Альтернатива состоит в том, чтобы уче делается сть парные корреляции электронов хотя бы внутри связей, чем обеспечить правильное с физической точки зрения поведение при гомолитическом разрыве. Это делается в приближении строго локальных геминалей (СЛГ). Они представляют собой двухэлектронные волновые функции полного КВ в базисе двух орбиталей, центрированных на атомах, между которыми имеется химическая связь. Такая волновая функция гарантировано имеет правильную асимптотику при разрыве соответствующей связи. В настоящем разделе мы представим результаты применения этой альтернативы.

Ограничения при использовании двухэлектронных групп при построении N-электронных функций в общем случае очевидны. В некоторых системах коллективный характер поведения электронов является существенным. Простейший пример: молекула бензола, описание системы π-электронов в которой требует рассмотрения шестиэлектронной группы помимо двухэлектронных групп. Другим примером является развитая в разделе 3 теория ЭГ/КП, использующая в качестве одной из групп содержащую n_d электронов d-оболочку.

4.1 Локальное описание электронной структуры органических молекул.

4.1.1 Приближение СЛГ

В настоящем разделе мы рассмотрим полуэмпирическую реализацию метода СЛГ. Волновая функция системы в рамках приближения СЛГ имеет вид:

$$|\Phi\rangle = \prod_m g_m^+ |0\rangle \,, \tag{32}$$

где оператор g_m^+ выражен через ферми-операторы $\mathsf{r}_{m\sigma}^+$ и $\mathsf{l}_{m\sigma}^+$ рождения электронов с проекцией спина σ на ОЭС $|r_m\rangle, |l_m\rangle$:

$$g_m^+ = u_m \mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\beta}^+ + v_m \mathsf{l}_{m\alpha}^+ \mathsf{l}_{m\beta}^+ + w_m \left(\mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{l}_{m\beta}^+ + \mathsf{l}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\beta}^+ \right). \tag{33}$$

Условие нормировки для каждой геминали имеет вид:

$$\langle 0| \, g_m g_m^+ |0\rangle = u_m^2 + v_m^2 + 2w_m^2 = 1. \tag{34}$$

Геминаль описывает синглетное состояние пары электронов. Величины u_m и v_m представляют собой *амплитуды* ионных вкладов в волновую функцию геминали $|g_m\rangle$, а w_m пропорциональна *амплитуде* ковалентного (гомеополярного) вклада. Специфический вид геминали (33) восходит к работе Вейнбаума [66]. В случае неподеленных пар (НП) остается только одна ионная конфигурация:

$$g_m^+ = \mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\beta}^+. \tag{35}$$

4.1.2 Строго локальные гибридные орбитали

В качестве ОЭС $|r_m\rangle, |l_m\rangle$ для построения геминалей выберем строго локальные гибридные орбитали (ГО) [67]. На каждом атоме система таких ГО получается ортогональным преобразованием исходного набора АО. Выражение для соответствующих операторов уничтожения можно записать через ферми-операторы АО:

$$\mathsf{t}_{m\sigma} = \sum_{i \in T_m} h_{mi}^t (T_m) \mathsf{a}_{i\sigma}, \tag{36}$$

где обозначение T_m (R_m или L_m) относится к номеру "правого"("левого") атома связи m. Значения t и $t'(= \pm 1)$ соответствуют r и l. ГО определяются вариационно – как и другие параметры волновой функции – из условия минимума функционала энергии. Матрицы h, преобразующие базис АО, состоящий из одной s- и трех p-орбиталей, к базису ГО, являются элементами группы $SO(4)$ ортогональных преобразований в четырехмерном пространстве. Любая матрица ГО $h(A)$ может быть представлена в виде произведения:

$$h(A) = h(\vec{\omega}^A) = R(\vec{\omega}_l^A) H(\vec{\omega}_b^A), \tag{37}$$

где 4×4 матричные сомножители, определяющие, соответственно, ориентацию (матрица R) набора ГО как целого и относительные веса s- и p-орбиталей (матрица H) в них, сами являются произведениями матриц якобиевых вращений [68]:

$$
\begin{array}{r}
R(\vec{\omega}_l) = J_{yz}(\omega_{yz}) J_{xz}(\omega_{xz}) J_{xy}(\omega_{xy}), \\
H(\vec{\omega}_b) = J_{sz}(\omega_{sz}) J_{sy}(\omega_{sy}) J_{sx}(\omega_{sx}), \\
\vec{\omega}_l = (\omega_{yz}, \omega_{xz}, \omega_{xy}), \\
\vec{\omega}_b = (\omega_{sz}, \omega_{sy}, \omega_{sx}).
\end{array}
\tag{38}
$$

4.1.3 Электронный гамильтониан и энергия в приближении СЛГ

Гамильтониан молекулярной системы в достаточно общем полуэмпирическом приближении можно представить в виде суммы одноцентровых и двухцентровых вкладов:

$$
H = \sum_A H_A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} H_{AB}. \tag{39}
$$

В представлении ферми-операторов ГО (36) имеем одноцентровые вклады:

$$
\begin{array}{c}
H_A = \sum\limits_{m \in A, \sigma} \left(\delta_{t_m t_{m'}} U_m^t - \sum\limits_{B \neq A} V^A_{t_m t_{m'} B} \right) \mathsf{t}^+_{m\sigma} \mathsf{t}_{m'\sigma} - \\
- \sum\limits_{m_1 < m_2} \sum\limits_{\sigma} \beta^A_{m_1 m_2} \left(\mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}_{m_2\sigma} + h.c. \right) + \\
+ \frac{1}{2} \sum\limits_{\substack{m_1, m_2, \\ m_3, m_4 \in A}} \sum\limits_{\sigma\tau} (t_{m_1} t_{m_2} \mid t_{m_3} t_{m_4})^A \, \mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}^+_{m_3\tau} \mathsf{t}_{m_4\tau} \mathsf{t}_{m_2\sigma},
\end{array}
\tag{40}
$$

и двухцентровые:

$$
\begin{array}{c}
H_{AB} = - \sum\limits_{m_1 \in A, m_2 \in B} \sum\limits_{\sigma} \beta^{AB}_{m_1 m_2} \left(\mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}_{m_2\sigma} + h.c. \right) + \\
+ \sum\limits_{\substack{m_1, m_2 \in A, \\ m_3, m_4 \in B}} \sum ((t_{m_1} t_{m_2} \mid t_{m_3} t_{m_4})^{AB} \sum\limits_{\sigma\tau} \mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}^+_{m_3\tau} \mathsf{t}_{m_4\tau} \mathsf{t}_{m_2\sigma},
\end{array}
\tag{41}
$$

где $h.c.$ означает эрмитово сопряжение, а в последней сумме предполагается, что ГО $|t_{m_i}\rangle$ попарно принадлежат атомам A и B.

Используя разложения ГО по базису АО (36), мы получаем молекулярные интегралы в базисе ГО в виде линейных комбинаций интегралов в базисе АО. Параметр U^t_m, представляет притяжение электрона на ГО $|t_m\rangle$ к "своему"остову. В расчете также необходимы интегралы $(t_{m_1} t_{m_1} \mid t_{m_2} t_{m_2})$ кулоновского отталкивания электронов, находящихся на одной ГО, и приведенные интегралы отталкивания электронов, находящихся на разных ГО одного атома:

$$
g^A_{t_k t'_m} = 2(t_k t_k \mid t'_m t'_m)^A - (t_k t'_m \mid t'_m t_k)^A
$$

Для одноцентровых молекулярных интегралов имеем:

$$
\begin{array}{lcl}
U^t_m & = & s^2_m (U_s - U_p) + U_p \\
(t_m t_m \mid t_m t_m) & = & C_1 + C_2 s^2_m + C_3 s^4_m, \\
g_{t_k t'_m} & = & C_4 + C_5 [s^2_m + s^2_k] + C_3 s^2_m s^2_k,
\end{array}
\tag{42}
$$

где введены линейные комбинации C_n [**?**] пяти независимых параметров Слэтера-Кондона [24]:

$$
\begin{gathered}
C_1^A = F_0^A(pp) + 4F_2^A(pp), \\
C_2^A = 2F_0^A(sp) + 4G_1^A(sp) - 2F_0^A(pp) - 8F_2^A(pp), \\
C_3^A = F_0^A(ss) - 2F_0^A(sp) - 4G_1^A(sp) + C_1^A, \\
C_4^A = 2F_0^A(pp) - 7F_2^A(pp), \\
C_5^A = 2F_0^A(sp) - G_1^A(sp) - 2F_0^A(pp) + 7F_2^A(pp).
\end{gathered} \tag{43}
$$

а s_m обозночает коэффициент s-функций в разложении m-той ГО. Из (42) видно, что одноцентровые молекулярные интегралы (и, следовательно, одноцентровая энергия) не зависят от направлений ГО.

Резонансный интеграл, отвечающий перескоку электронов между ГО, может быть выражен через резонансные интегралы в базисе АО:

$$
\beta_{t_1 m_1 t_2 m_2}^{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} h_{m_1 i}^{t_1}(A) h_{mj}^{t_2}(B) \beta_{ij}^{AB}. \tag{44}
$$

Притяжение электрона к другим остовам имеет вид:

$$
V_{t_m t_m, B}^A = \sum_{i,j \in A} V_{ij,B}^A h_{mi}^t(A) h_{mj}^t(A). \tag{45}
$$

Матричные элементы кулоновского отталкивания для ОЭС, локализованных на разных атомах А и В, имеют вид:

$$
(t_{m_1} t_{m_1} \mid t'_{m_2} t'_{m_2})^{AB} = \sum_{\substack{i,j \in A \\ k,l \in B}} (ij \mid kl)^{AB} h_{m_1 i}^t(A) h_{m_1 j}^t(A) h_{m_2 k}^{t'}(B) h_{m_2 l}^{t'}(B). \tag{46}
$$

В случае кратных связей необходимы еще двухцентровые двухэлектронные матричные элементы:

$$
(t_{m_1} t'_{m_2} \mid \bar{t}'_{m_2} \bar{t}_{m_1})^{AB} = \sum_{\substack{i,j \in A \\ k,l \in B}} (ij \mid kl)^{AB} h_{m_1 i}^{t_{m_1}}(A) h_{m_2 j}^{t'_{m_2}}(A) h_{m_2 k}^{\bar{t}'_{m_2}}(B) h_{m_1 l}^{\bar{t}_{m_1}}(B), \tag{47}
$$

где $\bar{t} = l$ если $t = r$ и $\bar{t} = r$ если $t = l$.

Выражение для электронной энергии получается в терминах одно- и двухэлектронных матриц плотности. Так как операторы рождения электронов на правых и левых ГО подчиняются обычным соотношениям антикоммутации для ортогональных орбиталей, а операторы чисел заполнения ГО имеют стандартный вид:

$$
\hat{n}_m^t = \sum_\sigma \mathsf{t}_{m\sigma}^+ \mathsf{t}_{m\sigma},
$$

средние от операторов чисел заполнения с волновой функцией СЛГ имеют вид:

$$
\begin{gathered}
\left\langle \Phi \left| \hat{n}_m^t \right| \Phi \right\rangle = \sum_\sigma \left\langle \Phi \left| \mathsf{t}_{m\sigma}^+ \mathsf{t}_{m\sigma} \right| \Phi \right\rangle = 2P_m^{tt} \\
P_m^{tt} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{t}_{m\sigma}^+ \mathsf{t}_{m\sigma} g_m^+ \, | 0 \rangle \\
P_m^{rr} = u_m^2 + w_m^2, P_m^{ll} = v_m^2 + w_m^2 \\
P_m^{rl} = P_m^{lr} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{r}_{m\sigma}^+ \mathsf{l}_{m\sigma} g_m^+ \, | 0 \rangle = (u_m + v_m) \, w_m
\end{gathered} \tag{48}
$$

и не зависят от σ. Для матричных элементов двухэлектронной плотности имеем:

$$\begin{gathered}\left\langle \Phi \left| \mathsf{t}^{+}_{m_1\sigma} \mathsf{t}'^{+}_{m_2\tau} \mathsf{t}'_{m_3\tau} \mathsf{t}_{m_4\sigma} \right| \Phi \right\rangle = \\ = \delta_{m_1m_2}\delta_{m_3m_4}\delta_{m_1m_3}\left(1-\delta_{\sigma\tau}\right)\Gamma^{tt'}_{m_1} + \\ + \left(1-\delta_{m_1m_2}\right)\left[\delta_{m_1m_4}\delta_{m_2m_3} - \delta_{m_1m_3}\delta_{m_2m_4}\delta_{\sigma\tau}\right] P^{tt}_{m_1} P^{t't'}_{m_2},\end{gathered} \tag{49}$$

которые зависят от соотношения между проекциями спина σ и τ. Внутригеминальные элеметны двухэлектронной матрицы плотности просто выражаются через амплитуды соответствующей геминали:

$$\begin{gathered}\Gamma^{rr}_{m} = \langle 0|\, g_m \mathsf{r}^{+}_{m\beta}\mathsf{r}^{+}_{m\alpha}\mathsf{r}_{m\alpha}\mathsf{r}_{m\beta} g^{+}_{m}\,|0\rangle = u^2_m \\ \Gamma^{ll}_{m} = \langle 0|\, g_m \mathsf{l}^{+}_{m\beta}\mathsf{l}^{+}_{m\alpha}\mathsf{l}_{m\alpha}\mathsf{l}_{m\beta} g^{+}_{m}\,|0\rangle = v^2_m \\ \Gamma^{lr}_{m} = \Gamma^{rl}_{m} = \langle 0|\, g_m \mathsf{r}^{+}_{m\alpha}\mathsf{l}^{+}_{m\beta}\mathsf{l}_{m\beta}\mathsf{r}_{m\alpha} g^{+}_{m}\,|0\rangle = w^2_m,\end{gathered} \tag{50}$$

а межгеминальные матричные элементы двухэлектронной матрицы плотности представляют собой произведения матричных элементов одноэлектронных матриц плотности.

С учетом полученных выражений для элементов матриц плотностей можно выписать электронную энергию. Вклады в энергию от одноцентровых слагаемых $\langle \Phi \,| H_A |\, \Phi \rangle$ имеют вид:

$$E_{\mathrm{attr}} = 2\sum_{A}\sum_{m}(U^t_m - \sum_{B\neq A} V^{A}_{t_m t_m B}) P^{tt}_{m} \tag{51}$$

– притяжение электронов к остовам;

$$E_{\mathrm{coul}} = \sum_{A}\sum_{m\in A}\left[(t_m t_m \mid t_m t_m)\,\Gamma^{tt}_{m} + 2\sum_{m_1<m_2} g^{A}_{t_{m_1}t_{m_2}}\; P^{t_{m_1}t_{m_1}}_{m_1} P^{t_{m_2}t_{m_2}}_{m_2}\right] \tag{52}$$

– электрон-электронное отталкивание на одном атоме.

Вклад в энергию от резонансного слагаемого в гамильтониане равен:

$$E_{\mathrm{res}} = -4\sum_{m}\beta^{R_m L_m}_{r_m l_m} P^{rl}_{m}. \tag{53}$$

Обратимся теперь к двухцентровым кулоновским вкладам в энергию. Вклад кулоновского взаимодействия электронов на разных атомах может быть записан следующим образом:

$$\begin{gathered}E_{\mathrm{rep}} = 2\sum_{A<B}\sum_{t_{m_1}\in A}\sum_{t'_{m_2}\in B}(t_{m_1}t_{m_1} \mid t'_{m_2}t'_{m_2})^{AB}\times \\ \times[2(1-\delta_{m_1m_2})P^{tt}_{m_1}P^{t't'}_{m_2} + \delta_{m_1m_2}\Gamma^{rl}_{m_1}].\end{gathered} \tag{54}$$

В случае гамильтониана NDDO не исчезает также обменное взаимодействие между электронами нескольких геминалей, описывающих одну кратную связь:

$$E_{\mathrm{m-b}} = -4\sum_{t_{m_1}<t'_{m_2}\in A}(t_{m_1}t'_{m_2} \mid \bar{t}'_{m_2}\bar{t}_{m_1})^{AB} P^{rl}_{m_1} P^{rl}_{m_2}. \tag{55}$$

Электронная энергия имеет, таким образом, вид суммы пяти вкладов:

$$E_{\mathrm{el}}^{\mathrm{APSLG}} = E_{\mathrm{attr}} + E_{\mathrm{coul}} + E_{\mathrm{res}} + E_{\mathrm{rep}} + E_{\mathrm{m-b}}. \tag{56}$$

Электронная энергия в приближении СЛГ зависит от двух классов параметров электронной структуры (ПЭС): (I) амплитуд u_m, v_m и w_m через элементы матриц плотности (48), (49), (50) и (II) элементов $SO(4)$ матриц $h(A)$ через молекулярные интегралы (42)-(47). Общее число независимых амплитуд из-за условия нормировки равно $2M$, где M – число химических связей, тогда как общее число параметров, определяющих матрицы $h(A)$, равно $6L$, где L – число тяжелых (неводородных) атомов в молекуле. Для определения оптимальных амплитуд каждой геминали, представляющей химическую связь, конструируется 3×3 матрица эффективного гамильтониана в базисе конфигураций, входящих в ее определение (33), которая затем диагонализуется.

4.2 Полуэмпирические параметризации СЛГ

Приведенная выше схема определения оптимальной вариационной волновой функции приближения СЛГ и минимума соответствующего функционала энергии по координатам ядер с полуэмпирическими гамильтонианами была программно реализована, что позволило рассчитывать электронную структуру органических молекул с использованием различных параметризаций. Были рассметрины полуэмпирические параметризации MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. Во всех случаях мы ограничились перепараметризацией резонансных параметров. Для подбора резонансных параметров был проведен расчет электронной структуры, геометрической структуры и теплот образования ряда тестовых "органических"соединений, содержащих атомы водорода, углерода, азота и кислорода. Тестовый набор заимствован из работ, посвященных параметризации полуэмпирических методов MNDO [69], AM1 [70] и PM3 [71]. Полученные параметры β_{AB} метода SLG-MINDO/3 в сравнении с аналогичными величинами метода SCF-MINDO/3 и β_A для методов SLG-NDDO приведены в Таблицах 5, соответственно. и 5. Близость параметров в парах методов, использующих принципиально различные пробные волновые функции электронов, свидетельствует об определенной внутренней согласованности параметризационных схем. Чтобы не загромождать изложение мы не приводим здесь обширных таблиц рассчитанных и экспериментальных теплот образования [72, 95], а ограничимся тем, что приведем параметры эмпирических функций распределения [61] отклонений рассчитанных методами СЛГ теплот образования органических соединений (с подобранными параметрами) от экспериментальных и результаты аналогичного анализа для стнадарных методов основанных на функции ССП. Оказывается, что в случае SLG-MINDO/3 и дисперсия и систематическая ошибка оказываются несколько меньшими (10.98 ккал/моль и -1.57 ккал/моль), чем соотвествующие значения для SCF-MINDO/3 (12.01 ккал/моль и -4.45 ккал/моль, соответственно).

Анализ результатов расчетов [95] показывает также, что для нормальных углеводородов метод APSLG-MINDO/3 с несколько большей точностью передает свойство аддитивности полной энергии, чем основанный на одноэлектронном приближении метод SCF-MINDO/3. Напротив, для циклических углеводородов (особенно для первых членов ряда) аддитивность не имеет места, так как разные циклы имеют разные энергии напряжения. Для неразветвленных аминов разность полных энергий соседей по гомологическому ряду, оцененная при помощи метода APSLG-MINDO/3 быстро сходится к значению -3612.9 ккал/моль, характерному и для нормальных углеводородов.

Для иллюстрации других возможностей метода приведем пример оптимизации геометрии молекул квадрициклана и норборнадиена, которые являются изомерами и различаются только распределением связей, с применением метода APSLG-MINDO/3. Исходя из одной и той же геометрии, но при различных распределениях химических связей, мы получаем после оптимизации две существенно разные геометрические структуры – одну, близкую к экспериментально наблюдаемой структуре квадрициклана [длины четырех одинарных связей в циклобутановом кольце молекулы квадрициклана равны 1.539 Å (экспериментальное значение для клатрата квадрициклана с деоксихолиновой кислотой 1.530 Å)], а другую – к структуре норборнадиена [длины двух двойных связей равны 1.342 Å (экспериментальное значение для клатрата норборнадиена с диоксихолиновой кислотой 1.350 Å), а расстояние между атомами углерода двух различных двойных связей равно 2.460 Å (экспериментальное значение 2.395 Å)].

В случае параметризаций NDDO резонансные параметры определяются не для пар атомов, а для типов орбиталей одного атома. В Табл. 5 приведены подобранные для всех трех параметризаций NDDO резонансные параметры для атомов H, C, N, O и F [98] в сравнении с параметрами соответствующих методов, использующих приближение ССП [69–71, 73, 74]. Как было показано, методы SLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3 имеют приблизительно одинаковую точность при расчете теплот образования органических соединений. Существенные расхождения с экспериментом (в обоих случаях) наблюдаются при оценке теплот образования разветвленных соединений. Эти теплоты существенно переоценены при использовании волновых функций как СЛГ, так и ССП приближения. Понятно, что учет внутрисвязевой электронной корреляции не позволяет исправить этот дефект параметризации MINDO/3. Параметризация NDDO частично исправляет этот недостаток за счет более детального учета двухцентровых интегралов.

В нашей работе [98] приведены данные расчета теплот образования с использованием всех трех параметризаций (MNDO, AM1 и PM3) и обоих типов вариационной волновой функции (СЛГ и ССП). Эмпирические функции распределения [61] отклонений результатов расчетов теплот образования органических соединений методами SLG-NNDO и методов SCF-NNDO с замечательной точностью близки к нормальной, т.е., что ошибки расчета по крайней мере в рассмотренном наборе данных являются случайными. В случае APSLG-MNDO практически отсутствует систематическая ошибка – наиболее вероятное значение ошибки равно -0.5 ккал/моль, тогда как для SCF-MNDO эта величина составляет около -3 ккал/моль.

В то же время, проблемы методов NDDO, проявляющиеся при использовании функции приближения ССП, наследуются приближением APSLG-NDDO. На примере молекулы кубана [72, 98] можно видеть, что методы SCF-MNDO и APSLG-

MNDO оба дают очень большие (и близкие) ошибки в теплоте образования, тогда как методы SCF-AM1 и APSLG-AM1 оба замечательно воспроизводят ее экспериментальное значение.

Можно привести несколько примеров, где некоторое улучшение описание геометрии "в среднем"в рамках СЛГ методов проявляется в качественных результатах. Одной из сложных проблем является воспроизведение геометрической структуры молекулы циклобутана. Экспериментально наблюдаемая структура циклобутана неплоская, с углом выхода одного атома C из плоскости 27°. В рамках методов SCF-NDDO проблема воспроизведения неплоской конфигурации для молекулы циклобутана не решается, тогда как при использовании всех методов APSLG-NDDO межплоскостной угол CCCC оказывается близким к экспериментальному. Аналогично, переход к волновой функции СЛГ позволяет решить проблему воспроизведения торсионного угла в молекуле перекиси водорода, неразрешенную в рамках методов SCF-NDDO [72].

4.3 Вычислительная эффективность полуэмпирических методов СЛГ

Как уже было сказано, определение всех ПЭС методов СЛГ производится итерационно на основе вариационного принципа для энергии. Минимизация энергии по отношению к форме и ориентации ГО производится при помощи процедуры градиентной оптимизации. Градиенты по отношению к углам поворота в матрицах Якоби (38) определяются аналитически. Число шагов в процедуре оптимизации функционала энергии системы по параметрам волновой функции растет линейно с увеличением размера молекулярной системы. Каждый шаг, однако, содержит вклад межгеминальных взаимодействий, требующий вычислительных ресурсов пропорциональных размеру системы. Этот вклад имеет небольшой коэффициент, в случае параметризации MINDO/3. Таким образом, затраты вычислительных ресурсов растут с размером системы не более, чем квадратично, а в случае метода APSLG-MINDO/3 [97] почти линейно. В рамках параметризаций NDDO [98] можно уменьшить время расчета путем замены явного вычисления молекулярных интегралов между базисными функциями, центрированными на удаленных атомах, мультипольными разложениями для взаимодействий между хорошо разделенными частями молекулы [25]. Это позволило в работе эффективно рассчитывать системы большого размера распространив линейную зависимость потребности в вычислительных ресурсах от размера системы до систем, содержащих тысячи атомов, в рамках приближения СЛГ.

5 Заключение. Достижения и перспективы

В разделах 3 и 4 мы представили разработанные нами реализации общей идеи построения полуэмпирических методов на основе приближения ГФ, представленной во Введении. Промежуточный итог этих попыток можно характеризовать, как в целом успешный, но требующий определенных доработок. Наиболее существенного прогресса удалось добиться при описании комплексов переходных металлов, тогда как в случае органичеких молекул основным достижением является линейная масштабируемость с размером системы, тогда как дефекты параметризации наследуются ГФ (СЛГ) конструкцией из соответствующих ССП параметризаций. В работе [13] были предложены поправки, основанные на анализе приближения ОАО для базисных орбиталей молекулярной системы. Это отвечает пункту 1

Пункт 2, как было показано, далеко не сводится к одному лишь расширению базиса за счет d-орбиталей, а требует дополнительно изменения волновой функции, описанного в разделе 3. С другой стороны пункты 3 и 4 могут быть также поняты с общей точки зрения, представленной в настоящей работе.

Простейший вывод можно представить для вклада псевдопотенциального вида в энергию (полуэмпирический эффективный гамильтониан) молекулярной системы. Этот вклад получается из формулы (16) раздела 1. Согласно [20] теорию эффективного потенциала атомного остова можно представить как частный случай приближения ГФ. В этом случае необходимо предположить, что АО остова (в простейшем случае 1s-орбитали) являются решениями задачи ССП для атома. Тогда по теореме Бриллюэна потенциально большие внутриатомные матричные элементы гамильтониана, которые могли бы приводить к переносу электронов между остовом и валентными АО данного атома и тем самым нарушать разделение электронных переменных и само приближение ГФ, обращаются в нуль. Вклад кулоновского взаимодействия сводится к экранированию части заряда ядра. Вклад же каждого из атомных остовов получается если в (16) считать группу A, по которой производится усреднение, остовом – полностью заполненным несущим пространством. Тогда в (16) сохраняется только слагаемое с запаздывающей функцией Грина (перенос электронов в остов невозможен). Это приводит к появлению двух- и трехцентровых вкладов в энергию,

Подобным образом могут быть получены и предложенные в пункте 4 дисперсионные поправки к энергии молекулярногй системы. Для этого заметим, что оценки электронной энергии молекулярной системы, полученные в разделе 1 можно несколько улучшить. Для этого заметим, что в качестве сомножителей в базисных функциях (8) подпространства $\operatorname{Im} P$ используется набор решений самосогласованной задачи (**??**). Тогда гамильтониан (**??**) имеет ненулевые матричные элементы между основным состоянием (**??**) и базисными состояниями-произведениями подпространства $\operatorname{Im} P$, отличающимися от него одновременно двумя сомножителями $(\Phi^B_\beta, \Phi^A_\alpha,\ \beta, \alpha \neq 0)$. Они приводят к появлению поправки к энергии, которая должна быть учтена так же, как мы это сделали выше, когда учли взаимодействие состояний с фиксированным распределением электронов и состояний с переносом заряда между подсистемами. Как и раньше рассмотрим проекционный оператор $\mathcal{P}$ на основное состояние моleклярной системы:

$$\mathcal{P} = \left| \bigwedge_A \Phi^A_0 \rangle \langle \bigwedge_A \Phi^A_0 \right|, \qquad (57)$$

и дополнительный проекционный оператор $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$. Подстановка их в общие выражения для эффективного гамильтониана, действующего в подпространстве $\operatorname{Im} \mathcal{P}$, приводит к выражению:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{\text{eff}}(\omega) = \mathcal{P}H^{\text{eff}}\mathcal{P}+ \\ +\mathcal{P}H^{\text{eff}}\mathcal{Q}\mathcal{R}(\omega)\mathcal{Q}H^{\text{eff}}\mathcal{P}, \\ \mathcal{R}(\omega) = (\omega\mathcal{Q} - \mathcal{Q}H^{\text{eff}}\mathcal{Q})^{-1}\end{aligned} \tag{58}$$

Первое слагаемое равно энергии $\mathcal{E}_0$, домноженной на $\mathcal{P}$. Второе описывает искомую поправку. Различные слагаемые в H^{eff} по-разному ведут себя при проецировании. С учетом того, что $\mathcal{P}$ проецирует на произведение *собственных* состояний операторов H_A^{eff} (**??**), можно видеть, что:

$$\mathcal{P}H^{\text{eff}}\mathcal{Q} = \mathcal{P}\mathcal{W}_{AB}\mathcal{Q},$$

где

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_{AB} = W_{AB} - \langle\langle W_{AB}\rangle\rangle_A - \langle\langle W_{AB}\rangle\rangle_B \\ W_{AB} = V_{AB}^c + V_{AB}^{rr}\end{aligned}$$

– приведенный оператор взаимодействия групп A и B. С учетом этих замечаний поправка имеет вид:

$$\mathcal{P}\mathcal{W}_{AB}\mathcal{R}(\omega)\mathcal{W}_{AB}\mathcal{P} \tag{59}$$

Считая энергии возбуждений групп большими приходим к выводу, что зависимость резольвенты от ω слаба и, что интересующие нас значения ω много меньше, чем полюса резольвенты. Эти соображения позволяют повторить преобразования [] и получить следующую поправку к энергии сложной системы:

$$\mathcal{P}\mathcal{V}^c\mathcal{R}\mathcal{V}^c\mathcal{P} = \frac{2}{\pi}\sum_{\substack{rr'\in R \\ pp'\in R}}\sum_{\substack{mm'\in M \\ nn'\in M}}\left(rr'||mm'\right)\left(pp'||nn'\right)\int\limits_0^\infty du\Pi^R_{rr'pp'}(iu)\Pi^M_{mm'nn'}(iu), \tag{60}$$

что и есть дисперсионное взаимодействие между группами. Здесь

$$\Pi^A_{abcd}(\omega) = \sum_{\rho\neq 0}\langle\Phi_0^B\left|\mathsf{a}^+\mathsf{b}\right|\Phi_\beta^A\rangle(\omega-\epsilon_\beta)^{-1}\langle\Phi_\beta^B\left|\mathsf{c}^+\mathsf{d}\right|\Phi_0^B\rangle \tag{61}$$

есть поляризационный пропагатор группы B [33].

Подстановка в эти формулу выражений специфичных для волновой функции приближения СЛГ позволяет записать поляризационный пропагатор связи:

$$\pi^m_{tt'} = \Pi_{ttt't'} = tt'\frac{(1-C_m^2)^2}{8\Delta_m}$$

и поправку к энергии от взаимодействия наведенных поляризаций связей:

$$\sum_{t_1t_1'}\sum_{t_2t_2'}t_1t_1't_2t_2'\gamma_{t_1t_2}\gamma_{t_1't_2'}\frac{(1-C_1^2)^2(1-C_2^2)^2}{64\Delta_1\Delta_2}$$

Таким образом мы видим, что последовательное применение приближения ГФ и лёвдиновского парционирования в полуэмпирическом контексте позволяет не только улучшить качественное описание специфических классов молекулярных систем, но и последовательно вывести предлагаемые другими авторами поправки к энергии и эффективным гамильтонианам исходя из общих положений квантовой химии.

Настоящая работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 05-07-90067, 07-03-01128.

Список литературы

[1] Hückel E Z Physik 70: 204 1931.

[2] Hückel E Z Physik 72: 310 1931

[3] Hückel E Z Physik 76: 628 1932

[4] Hückel E Z Physikal Chem B 35: 163 1937

[5] Hückel E Z Elektrochem 43: 752; 827-849 1937

[6] Hückel E Z Elektrochem Ber Bunsenges 61: 866-890 1957

[7] T. Clark et al. Theor. Chem. Acc., 110, 254 (2003)

[8] D. Danovich, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 235, 401 (1997)

[9] J.J.P. Stewart J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 195, 401 (1997)

[10] Daniels A.D., et al. Int. J. Quant. Chem. 77, 82 (2000)

[11] K. Jug et al., Chem. Phys. Lett., 208, 537 (1993)

[12] Kolb M., Thiel W., J. Comp. Chem. 14, 775 (1993)

[13] Weber W., Thiel W., Theor. Chem. Acc. 103, 495 (2000)

[14] Zerner M.C. in Lipkowitz, Boyd eds. Reviews in computational chemistry v. 2 p. 45 (1991)

[15] Voytyuk A.A., Rösch N., J. Phys. Chem. A 104, 4089 (2000)

[16] Ahlswede B., Jug K., J. Comp. Chem. 20, 563 (1999)

[17] Stewart J.J.P., Int. J. Quant. Chem., 58, 133 (1996)

[18] Poteau R., Ortega I., Alary F., Ramirez Solis A., Barthelat J.-C., Daudey J.-P. // J. Phys. Chem. A. - 2001. - v. 105. - №1. - p. 198 - 205.

[19] Gordon M.S., Freitag M.A., Bandyopadhyay p. , Jensen J.H., Kairys V., Stevens W.J. // J. Phys. Chem. A. - 2001. - v. 105. - №2. - p. 293 - 307.

[20] L. Seijo, Z. Barandiaran. / in Computational Chemistry: Reviews of current trends. J. Leszcynski Ed. - World Scientific. - Singapore. - 1999. - v. 4. - p. 55 - 152.

[21] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. - М. - Мир. - 1987. - часть 1. - 491 с., часть 2. - 443 с.

[22] K. Pierloot. Mol. Phys., 2003, 101:2083 – 2095.

[23] J.G. Bednorz, K.A. Müller. // Z. Phys. B - 1986. - Bd. 64. - №4. - p. 189 - 193.

[24] Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. - М.: ИЛ. - 1949. - 440 с.

[25] White C.A., Johnson B.G., Gill P.M.W., Head-Gordon M. // Chem. Phys. Lett. - 1996. - v. 253. - №3-4. - p. 268 - 278.

[26] Н.Ф. Степанов. Проблемы разделения переменных в молекулярных задачах. // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. - Москва. - 1980. - 330 с.

[27] C.A. Coulson. // Rev. Mod. Phys. - 1960. - v. 32. No 2. - p. 170 - 177 .

[28] К. Рюденберг. Физическая природа химической связи. // М. - Мир. - 1964. - 162 с.

[29] Freed K.F. // in Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations. Part A: Techniques. / Ed. G.A. Segal. - New York. - Plenum Press. - 1977.

[30] R. McWeeny. // Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A. - 1959. - v. 253. - p. 242 - 259.

[31] R. McWeeny. // Rev. Mod. Phys. - 1960. - v. 32. - №2. - p. 335 - 369.

[32] Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф Квантовая механика молекул. - М.: - Наука. - 1972.

[33] R. McWeeney. Methods of Molecular Quantum Mechanics. 2nd Edition. - AP. - London. - 1992.

[34] С. Уилсон. Электронные корреляции в молекулах. - Москва. - Мир. - 1987. - 304 с.

[35] T. Arai. // J. Chem. Phys. - 1960. - v. 33. - №1. - p. 95-98.

[36] Констансиель Р. // в "Локализация и делокализация в квантовой химии", Ред. О. Шальве, Р. Додель, С. Дине, Ж.-П. Мальрье. - М. - Мир. - 1978.

[37] P.E. Schipper. // Aust. J. Chem. - 1987. - v. 40. - №6. - p. 635 - 654.

[38] Löwdin P.-O. // J. Math. Phys. - 1962. - v. 3. - №5. - p. 969 - 982.

[39] P.-O. Löwdin. in C.H. Wilcox (Ed.) Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics. - J. Wiley. - NY. - 1966.

[40] G. Ferenczy. // Int. J. Quant. Chem. - 1996. - v. 57. - №3. - p. 361 - 367.

[41] J. Linderberg and Y. Öhrn. Propagators in Quantum Chemistry. - AP. - NY. - 1973.

[42] А.Б. Мигдал. Теория коенчных ферми-систем и свойства атомного ядра. - Москва. - Наука, - 1965. - 572 с.

[43] J.-P. Blaisot, G. Ripka. Quantum Theory of Finite Systems. - MIT Press. - Cambridge. - 1986. - 657 p.

[44] Д. Таулес. Квантовая механика систем многих частиц. - М. - Мир. - 1975. - 380 с.

[45] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. - М. - Наука. - 1958. с.

[46] P.G. Lycos, R.G. Parr J. Chem. Phys. 24 (1956) 1166; *ibid.* 25 (1956) 1301.

[47] R.G. Parr in O. Sinanoglu (Ed.) Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures. Ap. NY 1965.

[48] H. Bethe. // Ann. Physik. - 1929. - v.3. - №2.- p. 133 - 208.

[49] J.H. Van Vleck. // J. Chem. Phys. - 1939. - v. 7. - №1. - p. 72 - 84.

[50] Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координа- ционных соединений. - Л. - Химия. - 1986. - 287 с.

[51] А.В. Судаков. Электронная структура комплексов переходных металлов. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - Москва. - 1991. - 234 с.

[52] A.V. Soudackov, K. Jug. // Int. J. Quant. Chem. - 1997. - v. 62. - №4. - p. 403 - 418.

[53] Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. // J. Am. Chem. Soc. - 1975. - v. 97. - №6. - p. 1285 - 1293.

[54] P. Gütlich. // Struct. & Bonding. - 1981. - v. 44. - p. 83 - 193.

[55] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. - 1994. - v. 33. - №20. - p. 2024 - 2054.

[56] A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. Veillard. // Adv. Quant. Chem. - 1982. - v. 16. - p. 43 - 95.

[57] H. Kashiwagi, T. Takada, S. Obara, E. Miyoshi, K. Ohno. // Int. J. Quant. Chem. - 1978. - v. 14. - №1. - p. 13 - 27.

[58] D.C. Rawlings, M. Gouterman, E.R. Davidson, D. Feller. // Int. J. Quantum Chem. - 1985. - v. 28. - №6(I) - p. 773 - 796.

[59] E. König. // Struct. & Bonding. - 1991. - v. 76. - p. 53 - 152.

[60] T. Kitagawa, J. Teraoka. // Chem. Phys. Lett. - 1979. - v. 63. - №3. p. 443 - 446.

[61] В.Н. Тутубалин. Теория вероятностей и случайных процессов. - Изд. Моск. Ун-та. -М. - 1992. - 395 с.

[62] M. Haßel, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, S. Shi, A. Freitag, V. Staemmler, S. Lütkehoff, M. Neumann. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - v. 240. - №1-3. - p. 205 - 209.

[63] V. Staemmler. / in Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand Interactions: Structure and reactivity. N. Russo, D.R. Salahub. Eds. - Kluwer Academic Publishers. - Dordrecht/Boston/London. - 1996 - p. 473 - 491.

[64] G.N. Lewis. // J. Amer. Chem. Soc. - 1916. - v. 38. - №4. - p. 762 - 786.

[65] R.A. Poirier, P.R. Surján. // J. Comp. Chem. - 1987. - v. 8. - №4. - p. 436 - 441.

[66] S. Weinbaum. // J. Chem. Phys. - 1933. - v. 1. - p. 593 - 596.

[67] G. Náray-Szabó, P. R. Surján. // Chem. Phys. Lett. - 1983. - v. 96. - №4. - p. 499 - 501.

[68] В.И. Смирнов. Курс высшей математики. т. 3. ч. 1. - М. - Гос. Изд. Физ.-Мат. Лит. - 1958. - 326 с.

[69] Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - v. 99. - №15. - p. 4899 - 4907; Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - v. 99. - №15. - p. 4907 - 4917.

[70] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E. Healy, J.J.P. Stewart. // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - v. 107. - №13. - p. 3902 - 3909.

[71] J.J.P. Stewart. // J. Comp. Chem. - 1989. - v. 10. - №2. - p. 209 - 220.

[72] А.М. Токмачев. Методы расчета электронной структуры молекулярных систем с локальными группами электронов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - НИФХИ им. Карпова. - Москва. - 2003. - с. 186.

[73] Dewar M.J.S., Rzepa H.S. // J. Am. Chem. Soc. - 1978. - v. 100. - №1. - p. 58 - 67.

[74] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G. // Theochem. - 1988. - v. 49. - №1. - p. 1 - 21.

[75] A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff. / in Advanced Topics in Theoretical Chemical Physics. J. Maruani, R. Lefebvre and E. Brändas (eds) // Progress in Theoretical Chemistry and Physics. Kluwer, Dordrecht. - 2003. - v. 12 - p. 207 - 246.

[76] А.Л. Чугреев. // Хим. Физика. - 1997. - т. 16. - №6. - с. 62 - 77.

[77] A.L. Tchougréeff. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 1999. - v. 1. - №6. - p. 1051 - 1060.

[78] А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. // ДАН СССР. - 1986. - т. 291. - №5. - с. 1177 - 1181.

[79] А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. // Теор. Эксп. Химия. - 1988. - т. 24. - №4. - с. 398 - 406.

[80] A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin.// Chem. Phys. - 1989. - v. 133. - №1. - p. 77 - 87.

[81] Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. // Int. J. Quantum Chem. - 2001. - v. 84. - №1. - p. 39 - 47.

[82] A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. // Theor. Chim. Acta - 1992. -v. 83. -№5-6. - p. 389 - 416.

[83] А.В. Судаков, А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. // Журн. Физ. Химии. - 1994. - т. 68. - №7. - с. 1256 - 1264.

[84] А.В. Судаков, А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. // Журн. Физ. Химии - 1994. - т. 68. - №7. - с. 1264 - 1270.

[85] A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. // Int. J. Quant. Chem. - 1996. - v. 57. - №. - p. 663 - 671.

[86] A.L. Tchougréeff, A.V. Soudackov, I.A. Misurkin, H. Bolvin, O. Kahn. // Chem. Phys. - 1995. - v. 193. - №1. - p. 19 - 26.

[87] A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. // Int. J. Quant. Chem. - 1996. - v. 58. - №2. - p. 161 - 173.

[88] А.Л. Чугреев. // Хим. Физика. - 1998. - т. 17. - №6. - с. 163 - 167.

[89] М.Г. Разумов, А.Л. Чугреев. // Журн. Физ. Химии. - 2000. - т. 74. - №1. - с. 87 - 93.

[90] A.L. Tchougréeff. // J. Mol. Catal. -1997. - v. 119. - №1. - p. 377 - 386.

[91] A.L. Tchougréeff, A.M. Tokmachev. // J. Sol. State Chem. - 2003. - v. 176. - №2. - p. 633 - 645

[92] А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. // Журн. Физ. Химии. - 1997. - т. 71. - №6. - с. 1048 - 1051.

[93] А.М. Токмачев, А.Л. Чугреев. // Хим. Физика. - 1999. - т. 18. - №1. - с. 80 - 87.

[94] A.V. Sinitsky, M.B. Darkhovskii, A.L. Tchougréeff, and I.A. Misurkin. // Int. J. Quant. Chem. - 2002. - v. 88. - №4. - p. 370 - 379.

[95] А.М. Токмачев, А.Л. Чугреев. Полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул с учетом парной корреляции электронов. // Журн. Физ. Химии. - 1999. - т. 73. - №2. - с. 320 - 331.

[96] Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. Semiempirical implementation of APSLG approach. // Russ. J. Phys. Chem. - 2000. - v. 74. - Suppl. 2. - p. S205 - S215.

[97] A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff. Semiempirical implementation of strictly localized geminals for analysis of molecular electronic structure. // J. Comp. Chem. - 2001. - v. 22. - №7. - p. 752 - 764.

[98] A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff. Fast NDDO Method for Molecular Structure Calculations Based on Strictly Localized Geminals. // J. Phys. Chem. A. - 2003. - v. 107. - №3. - p. 358 - 365.

Таблица 1: Результаты тестовых расчетов спектра октаэдрического иона $MnCl_6^{4-}$ в сравнении с экспериментом.

переход	$E^{\text{theor}}\text{cm}^{-1}$	$E^{\text{exp}}\text{cm}^{-1}$
$^6A_{1g} \to ^4 T_{1g}$	18510	18500
$\to^4 T_{2g}$	21520	22000
$\to^4 A_{1g}, ^4 E_g$	23590	23590
$\to^4 T_{2g}(D)$	26460	26750
$\to^4 E_g(D)$	28065	28065
$\to^4 T_{1g}(P)$	32630	36500
$\to^4 A_{2g}(F)$	38140	38400
$\to^4 T_{1g}(F)$	39140	40650

Таблица 2: Результаты расчетов спектра тетераэдрического иона $MnCl_4^{2-}$ в сравнении с экспериментом.

переход	$E^{\text{theor}}\text{cm}^{-1}$	$E^{\text{exp}}\text{cm}^{-1}$
$^6A_1 \to ^4 T_1$	21102	21250
$\to^4 T_2$	22446	22235
$\to^4 A_1, ^4 E$	23020	23020
$\to^4 T_2(D)$	25996	26080
$\to^4 E(D)$	26709	26710
$\to^4 T_1(P)$	30195	27770
$\to^4 A_2(F)$	36444	33300
$\to^4 T_1(F)$	36706	34500
$\to^4 T_2$	37732	36650

и, используя приближенное равенство (отвечающее применению схемы ZDO для двухцентровых кулоновских интегралов) получаем из строки (6) поправку к энергии кулоновского взаимодействия зарядов в подсистемах:

$$\sum_{AA'} Q_A^R Q_{A'}^R \sum_{BB'} \gamma_{AB}\gamma_{A'B'} \sum_{\substack{m\in B \\ m'\in B'}} \Pi^M_{mmm'm'}(0), \tag{62}$$

описывающую ослабление кулоновского взаимодействия эффективных зарядов в R-системе за счет взаимодействия между наведенными ими поляризациями в M-системе. При этом поляризационный пропагатор свободной M-системы определен как:

$$\Pi^M_{mnkl}(\omega) = \sum_{\mu\neq 0} \langle \Phi_0^M \left| \mathsf{m}^+\mathsf{n} \right| \Phi_\mu^M \rangle (\omega - \epsilon_\mu)^{-1} \langle \Phi_\mu^M \left| \mathsf{k}^+\mathsf{l} \right| \Phi_0^M \rangle$$

Эта поправка появляется при условии, что изменение электронной плотности в M-системе сложной системы по сравнению с таковой в свободной M-системе не учитывается явно.

Таблица 3: Параметры β_{AB} методов SLG-и SCF-MINDO/3.

A	B	β_{AB} (SLG)	β_{AB} (SCF)
H	H	0.243007	0.244770
H	C	0.316049	0.315011
H	N	0.356416	0.360776
H	O	0.414559	0.417759
C	C	0.428097	0.419907
C	N	0.426086	0.410886
C	O	0.486514	0.464514
N	N	0.379342	0.377342
O	O	0.659407	0.659407

Таблица 4: Резонансные параметры β_i^A (эВ)

Орбиталь	MNDO SCF	MNDO SLG	AM1 SCF	AM1 SLG	PM3 SCF	PM3 SLG
1s(H)	6.989064	7.083	6.173787	6.077	5.626512	5.454
2s(C)	18.985044	17.136	15.715783	15.799	11.910015	11.499
2p(C)	7.934122	9.345	7.719283	8.034	9.802755	10.467
2s(N)	20.495758	20.594	20.299110	21.420	14.062521	14.890
2p(N)	20.495758	20.594	18.238666	18.102	20.043848	19.958
2s(O)	32.688082	32.784	29.272773	29.382	45.202651	45.302
2p(O)	32.688082	32.784	29.272773	29.382	24.752515	25.329
2s(F)	48.290466	49.591	69.590277	69.587	48.405939	50.124
2p(F)	36.508540	36.594	27.922360	27.922	27.744660	27.361

, и где:

$$\mathcal{V}^c = V^c - \langle\langle V^c \rangle\rangle_R - \langle\langle V^c \rangle\rangle_M$$

$$\mathcal{V}^{rr} = V^{rr}(q,E) - \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_R - \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_M$$