На правах рукописи

ЧУГРЕЕВ Андрей Львович

ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТРЫ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2004

Работа выполнена в Научно-исследовательском
физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова

Научный консультант:
доктор физико-математических наук Мисуркин И.А.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор Жидомиров Г.М.
доктор химических наук, профессор Левин А.А.
доктор химических наук, профессор Степанов Н.Ф.

Ведущая организация:
Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского
государственного университета

Защита состоится "21" апреля 2004 года в "15" часов на заседании Диссертационного совета Д 217.024.01 при Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова по адресу: 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан "____" _____ 2004 года.

Ученый секретарь Диссертационного
совета, кандидат химических наук С.Г. Лакеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы: Моделирование поведения сложных молекулярных систем находится за пределами возможностей стандартных (*ab-initio* и полуэмпирических) методов квантовой химии (КХ). Применение традиционных методов КХ для моделирования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) систем, состоящих из десятков или сотен атомов, содержащих к тому же атомы металлов (включая переходные) и/или претерпевающих химические превращения ограничено из-за катастрофического роста необходимых вычислительных ресурсов при увеличении размеров системы (минимум как N^3 для полуэмпирических, а для современных *ab initio* методов и как $N^5 \div N^7$, где N – число используемых в расчете одноэлектронных состояний – ОЭС). Поэтому для систематического использования в молекулярно-динамических или структурных исследованиях сложных систем в контексте описания химических реакций как органических так и неорганических веществ в расторах и других конденсированных фазах необходимо разрабатывать и более эффективные методы расчета и моделирования ППЭ.

В литературе имеются две группы подходов, которые могли бы помочь обойти проблему катастрофического роста потребности в вычислительных ресурсах при моделировании сложных систем. Это, во-первых, создание КХ методов, чьи требования к вычислительным ресурсам растут с ростом размеров системы лишь линейно ($O(N)$-методы). Во-вторых, это – развитие гибридных схем, позволяющих применять ресурсоемкие методы КХ лишь к тем частям сложной системы, где существенно проявляется квантовый характер движения электронов и описывающие химически инертное окружение при помощи более экономных методов (например молекулярной механики – ММ). Однако, описанные в литературе примеры таких методов сконструированы без достаточного обоснования и анализа областей применимости.

Вместе с тем, от ранней эпохи развития квантовой химии нам в наследство осталось большое число неиспользованных возможностей в

виде малоисследованных форм пробных волновых функций молекулярных систем. С технической точки зрения эти пробные волновые функции обеспечивают более медленный, чем N^3 рост требований к вычислительным ресурсам. Кроме того, они позволяют представить электронную структуру в терминах, адекватных эксперименту.

Цель работы: (1) создание теоретических методов описания электронной структуры сложных молекулярных систем, которые использовали бы особенности их электронного строения; (2) программная реализация и применение этих методов к исследованию конкретных объектов и процессов.

Научная новизна:

1. Впервые проведен систематический вывод эффективного гамильтониана электронов реакционного центра и проведен анализ входящих в него слагаемых. Тем самым развита общая теория гибридных методов расчета сложных молекулярных систем, использующих разные способы приближенного описания для разных частей системы.

2. Разработаны расчетные методы, основанные на локальном коррелированном описании электронной структуры органических молекул; потребность этих методов в вычислительных ресурсах растет линейно при увеличении размеров системы.

3. Предложен новый класс механистических моделей молекулярного потенциала органических молекул – дедуктивная молекулярная механика. Она отличается от стандартной молекулярной механики наличием дополнительных переменных, описывающих форму и ориентацию системы гибридных орбиталей.

4. Разработаны специализированные методы расчета электронной структуры и *d*-*d*-спектров комплексов переходных металлов.

5. Развита феноменологическая квантовомеханическая теория поверхностей потенциальной энергии реакций, протекающих в ко-

ординационной сфере комплексов переходных металлов. С ее помощью установлена связь между каталитической активностью комплексов переходных металлов и особенностями электронной структуры и спектра многоэлектронных состояний их d-оболочки.

6. Разработан специализированный метод расчета электронной структуры и поверхностей потенциальной энергии комплексов переходных металлов с химически трансформирующимися лигандами. С его помощью исследована перегруппировка квадрициклана в норборнадиен в координационой сфере металлопорфиринов.

Практическая значимость:

1. Созданы и программно реализованы эффективные методы ориентированные на расчет электронной структуры органических молекул и комплексов переходных металлов (в том числе и с химически трансформирующимися лигандами).

2. Разработанные программы могут быть использованы для исследования электронной структуры, спектров возбуждения, теплот образования и других физико-химических свойств сложных систем. Их технические характеристики позволяют существено расширить круг объектов доступных для исследования.

3. Методики описания элекронной структуры и поверхностей потенциальной энергии могут быть полезны при разработке пакетов эффективных программ молекулярного моделирования сложных систем, включая нано-системы.

4. Феноменологическая теория поверхностей потенциальной энергии реакций, протекающих в координационной сфере комплексов переходных металлов, и разработанное на ее основе программное обеспечение может использоваться при исследовании каталитической активности и в процессе разработки и подбора катализаторов.

На защиту выносятся:

- общая теория гибридных методов и основанные на ней методы расчета электронной структуры сложных систем: комплексов переходных металлов и органических соединений;

- расчеты электронной структуры и d-d-спектров комплексов металлов первого переходного ряда с различными лигандами;

- расчеты теплот образования и геометрической структуры органических молекул методами, основанными на локальном описании их электронной структуры;

- последовательный вывод механистической модели ППЭ органических молекул из локальной квантовохимической модели их электронной структуры – дедуктивная молекулярная механика;

- феноменологическая квантовомеханическая теория поверхностей потенциальной энергии химических превращений лигандов в координационной сфере комплексов переходных металлов и расчеты энергетических профилей таких превращений .

Публикации и апробация работы. Основной материал диссертации опубликован в 37 работах. Часть результатов была представлена на Международном конгрессе по квантовой химии (Прага, Чехия, 1994), Симпозиуме по квантовой химии гетерогенного катализа (Берлин, Германия, 1994), Конференции по квантовой химии сложных систем (Браунлаге, Германия, 1994), Конференции по теоретическим основам гетерогенного катализа (Таррагона, Испания, 1996), I-VI сессиях Всероссийской конференции по квантовой и вычислительной химии (Великий Новгород, 1998-2003), III и IV Европейских конференциях по вычислительной химии (Будапешт, Венгрия, 2000; Ассизи, Италия, 2002), IV Всемирном конгрессе по окислительному катализу (Потсдам, Германия, 2001), VI Всемирном конгрессе теоретически ориентированных химиков (WATOC) (Лугано, Швейцария, 2002), IV Конгрессе международного общества теоретической химической физики (ICTCP-IV) (Марли-ле-Руа, Франция, 2002). Основные элементы работы обсуждалась на семинарах Теоретической группы химического

факультета корнелльского университета (Итака, США, 1991), Лабораторий неорганической и теоретической химии Университета Южного Парижа (Орсэ, Франция, 1993), Кафедры теоретической химии Университета Ганновера (Ганновер, Германия, 1994), Института физики сложных систем Макса Планка (Дрезден, Германия, 1994), Санкт-Петербургском семинаре по физике атомов, молекул и твердых тел (Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, 1999), Лаборатории теоретической химии Университета им. Анри Пуанкаре, (Нанси, Франция, 2002) и лаборатории квантовой химии и статистической физики Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова.

Личный вклад автора состоит в формулировке основных концепций, и выводе формул в главах 1, 2, 4, 6, а также постановке задач в главах 2, 3, 5, 6, участии в создании программного обеспечения в главах 2, 6 и проведении расчетов в главах 2 и 4.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (351 наименование). Она изложена на 323 страницах, и содержит 12 таблиц и 16 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулированы цели проведенных исследований.

Глава 1. Гибридные методы расчета сложных молекулярных систем

В первом разделе данной главы представлеи формальный вывод гибридного метода. Выводу предпослано краткое описание применяемой при этом техники: метода групповых функций (ГФ) МакВини.

В основе вывода, составляющего содержание второго подраздела, лежит представление волновой функции электронов сложной системы, состоящей из реакционного центра (РЦ, R-система) и относитель-

но инертной среды (М-система), в виде антисимметризованного произведения ГФ:

$$\Psi_k = \Phi_k^R \wedge \Phi_0^M \tag{1.1}$$

где $\Phi_k^R(N_R)$ – k-тая собственная функция N_R электронов РЦ, $\Phi_0^M(N_M)$, $(N_M = N - N_R)$ – волновая функция основного состояния N_M электронов среды в присутствии РЦ. Такое представление возможно, если полный набор одноэлектронных состояний (ОЭС) распределен между R- и М-системами и заполненные ОЭС в функциях-сомножителях в (1.1) относятся к соответствующим подсистемам. Волновая функция (1.1) является приближенной, так как точная волновая функция содержит вклады с произвольным распределнием электронов между подсистемами.

Полный электронный гамильтониан системы имеет вид:

$$H(q) = H_R(q) + H_M(q) + V(q), \tag{1.2}$$

где $H_R(q)$ содержит только произведения операторов рождения и уничтожения электронов на ОЭС R-системы, $H_M(q)$ содержит только произведения операторов рождения и уничтожения электронов на ОЭС М-системы, содержит оператор взаимодействия $V(q)$, куда входят смешанные произведения операторов рождения и уничтожения электронов в ОЭС R- и М-систем. Такое представление гамильтониана молекулярной системы является совершенно общим. В гамильтониане (1.2) взаимодействие имеет вид:

$$\begin{aligned} V(q) &= V^r(q) + V^c(q), \\ V^r(q) &= \sum_{r\in R, m\in M} v_{rm}^r(q)(\mathsf{r}^+\mathsf{m} + \mathsf{m}^+\mathsf{r}) \\ V^c(q) &= \sum_{rr'\in R, mm'\in M} (rr' \mid\mid mm')\mathsf{r}^+\mathsf{m}^+\mathsf{m}'\mathsf{r}' \end{aligned} \tag{1.3}$$

Здесь $(rr' \mid\mid mm')$ суть приведенные матричные элементы электрон-электронного взаимодействия. Оператор $V^r(q)$ отвечает переносу электронов между подсистемами, а оператор $V^c(q)$ описывает взаимодействия, не изменяющие числа электронов в подсистемах. Воспроизвести точные значения полной энергии используя функции вида (1.1) можно

если перейти (в соответствии с процедурой лёвдиновского парционирования) к эффективному гамильтониану:

$$\begin{gathered} H^{\text{eff}}(q,E) = H_R(q) + H_M(q) + V^c(q) + V^{rr}(q,E), \\ V^{rr}(q,E) = PV^r(q)Q(E - QH_0Q)^{-1}QV^r(q)P, \\ H^0(q) = H_R(q) + H_M(q) + V^c(q), \end{gathered} \tag{1.4}$$

где $H^0(q)$ представляет часть полного гамильтониана, сохраняющую неизменными числа частиц в подсистемах.

Применение вариационного принципа для оценки энергии основного состояния оператора (1.4) с пробной волновой функцией вида (1.1) приводит к системе уравнений на функции-сомножители:

$$\begin{gathered} H_R^{\text{eff}}(q,E)\Phi_0^R = E^R(q,E)\Phi_0^R \\ H_M^{\text{eff}}(q,E)\Phi_0^M = E^M(q,E)\Phi_0^M \\ H_R^{\text{eff}}(q,E) = PH_R(q)P + \langle \Phi_0^M \left| PW_{\text{RM}}P \right| \Phi_0^M \rangle \\ H_{\text{eff}}^M(q,E) = PH_M(q)P + \langle \Phi_0^R \left| PW_{\text{RM}}P \right| \Phi_0^R \rangle \\ PW_{\text{RM}}P = PV^c(q)P + PV^{rr}(q,E)P, \end{gathered} \tag{1.5}$$

где эффективные гамильтонианы подсистем зависят от волновых функций Φ_0^R и Φ_0^M основного состояния другой подсистемы, которые в свою очередь оказываются вычисленными в присутствии друг-друга.

Электронная энергия системы, основное состояние которой выражено волновой функцией вида (1.1), имеет вид:

$$\mathcal{E}_0(q) = E_{\text{eff}}^R + E^M$$

где

$$E_R^{\text{eff}}(q) = \langle \Phi_0^R \left| H_R^{\text{eff}} \right| \Phi_0^R \rangle; E^M(q) = \langle \Phi_0^M \left| H_M \right| \Phi_0^M \rangle.$$

В приведенное выражение характеристики разных подсистем входят несимметрично. Электронная энергия M-системы вычисляется, как среднее от затравочного гамильтониана H_M, содержащего в качестве слагаемого неэкранированный потенциал ядер $\mathcal{V}_R$ R-системы, хотя вычисления должны быть проведены с волновой функцией Φ_0^M – собственной волновой функцией гамильтониана с экранированным электронами R-системы потенциалом. Вне зависимости от значения E^M

разности $E_\rho^R - E_0^R$ можно рассматривать как оценки энергий возбуждений системы, локализованных в R-системе, по крайней мере до тех пор, пока взаимодействия с M-системой в различных состояниях R-системы не приводят к появлению существенных изменений в M-системе, при изменении состояния R-системы.

Этот подход оказывается вполне достаточным в контексте гибридных QM/QM методов, когда обе части сложной системы описываются методами КХ. В том же случае, когда речь идет о гибридном методе в узком смысле т.е. о QM/MM методе, необходимы дополнительные соображения, так как явного вычисления волновой функции M-сисемы (среды) Φ_0^M не должно происходить. Чтобы добиться этого разобъем эффективный гамильтониан

$$H^{\text{eff}}(q,E) = P\left(H_M^0(q) + \mathcal{V}_R(q) + H_R^0(q) + \mathcal{V}_M(q) + V^c(q) + V^{rr}(q,E)\right)P \tag{1.6}$$

выделяя гамильтонианы свободных подсистем и их взаимодействия. Затравочные гамильтонианы РЦ $H_R(q)$ и среды $H_M(q)$, определенные в (1.2) на основании принадлежности входящих в них ферми-операторов к R- и M-системам, оказываются несбалнсированными, так как содержат большие одноэлектронные слагаемые, отвечающие притяжению электронов к неэкранированным остовам атомов "чужих" подсистем:

$$\begin{aligned} H_M(q) &= H_M^0(q) + \mathcal{V}_R(q) \\ H_R(q) &= H_R^0(q) + \mathcal{V}_M(q) \\ \mathcal{V}_M(q) &= -e^2 \sum_A \frac{Z_A^M}{|r-R_A|} = -\sum_{\substack{A \\ rr'}} \mathsf{r}^+\mathsf{r}' V_{rr'}^A Z_A^M \\ \mathcal{V}_R(q) &= -e^2 \sum_A \frac{Z_A^R}{|r-R_A|} = -\sum_{\substack{A \\ mm'}} \mathsf{m}^+\mathsf{m}' V_{mm'}^A Z_A^R \end{aligned} \tag{1.7}$$

Средние от кулоновского оператора $\langle\langle V^c\rangle\rangle_R$ и $\langle\langle V^c\rangle\rangle_M$, обеспечивают экранирование "чужих" остовных зарядов в эффективных гамиль-

тонианах (1.5):

$$\begin{aligned} \delta V_M &= \mathcal{V}_M + \langle\langle V^c \rangle\rangle_M \approx 0, \\ \delta V_R &= \mathcal{V}_R + \langle\langle V^c \rangle\rangle_R \approx 0 \\ H_M^{\text{eff}} &= H_M^0 + \delta V_R + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_R \\ H_R^{\text{eff}} &= H_R^0 + \delta V_M + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_M \end{aligned} \tag{1.8}$$

Используя определения эффективных гамильтонианов подсистем (1.5) и разбиения затравочных гамильтониананов (1.8) получаем альтернативный вид ЭГЭ R-системы:

$$H_R^{\text{eff}} = H_R^0 + \delta\tilde{V}_M \tag{1.9}$$

и аналогично для M-системы:

$$H_M^{\text{eff}} = H_M^0 + \delta\tilde{V}_R \tag{1.10}$$

В вышеприведенных выражениях:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{V}_M &= \delta V_M + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_R \\ \delta\tilde{V}_R &= \delta V_R + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_M \end{aligned}$$

Поскольку в рамках гибридной QM/MM процедуры предполагается явный расчет электронной структуры одной лишь R-системы рассмотрим подробнее ее ЭГЭ (1.9). Он содержит операторные слагаемые происходящие (1) из кулоновского взаимодействия эффективных зарядов M-системы с электронами R-системы δV_M, и (2) из резонансного взаимодействия R- и M-систем.

Среднее от кулоновского взаимодействия между электронами подсистем по основному состоянию M-системы найти проще всего:

$$\langle\langle V^c \rangle\rangle_M = \langle \Phi_0^M \mid V^c \mid \Phi_0^M \rangle \tag{1.11}$$

Подстановка явного выражения оператора кулоновского взаимодействия дает:

$$\begin{aligned} \langle\langle V^c \rangle\rangle_M &= \sum_{rr'} \mathsf{r}^+\mathsf{r}' \big[\sum_{mm'} (rr' \,||\, mm') \langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}' \rangle\rangle_M \big] \\ \delta V_M &= \sum_{rr' \in R} \left\{ \sum_{mm' \in M} (rr'||mm') \, \langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}' \rangle\rangle_M - V_{rr'}^A Z_M^A \right\} \mathsf{r}^+\mathsf{r}' \end{aligned} \tag{1.12}$$

Одноэлектронные переносы между подсистемами приводят к появлению в ЭГЭ слагаемого: Условие инертности М-системы предполагает, что энергии состояний с переносом заряда между подсистемами (полюса резольвенты (??)) лежат много выше, чем интересующие нас энергии сложной системы. Поэтому для оценки эффективного гамильтониана (1.4) можно положить $E = 0$. Тогда выражение (??) принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_M &= \sum_{rr'} \sum_{mm'} v_{rm}(q) v_{r'm'}(q) \times \\ &\times \{ \sum_{\rho \in \mathrm{Im}\mathcal{O}_R(N_R+1)} \mathsf{r}^{+} |\rho\rangle\langle\rho| \, \mathsf{r}' G^{(adv)}_{mm'}(A_\rho) + \\ &+ \sum_{\rho \in \mathrm{Im}\mathcal{O}_R(N_R-1)} \mathsf{r} |\rho\rangle\langle\rho| \, \mathsf{r}'^{+} G^{(ret)}_{mm'}(I_\rho) \} \end{aligned} \tag{1.13}$$

где $G^{(ret)}(\epsilon)$ и $G^{(adv)}(\epsilon)$ суть запаздывающая и опережающая одноэлектронные функции Грина М-системы, соответственно, в представлении ОЭС М-системы.

Добавив межостовные отталкивания (1.17) и усреднив результат по основному состоянию (1.1) получаем ППЭ сложной системы

Условие инертности М-системы предполагает, что энергии состояний с Вместо этого для волновой функции Φ_0^M воспользуемся оценкой по теории возмущений:

$$\left|\Phi_0^M\right\rangle = \left|\Phi_{00}^M\right\rangle - \sum_{\mu \neq 0} \frac{\left|\Phi_{0\mu}^M\right\rangle \left\langle \Phi_{0\mu}^M \left| \delta V_R \right| \Phi_{00}^M \right\rangle}{E_{0\mu}^M - E_{00}^M} \tag{1.14}$$

где, волновая функция Φ_{00}^M является собственной функцией основного состояний гамильтониана $H_M^0(q)$ свободной М-системы. Используя эту оценку мы можем построить явный вид эффективного гамильтониана R-системы (РЦ) без того, чтобы вычислять волновую функцию М-системы (среды), которая описывается методом ММ. Он имеет вид:

$$H_R^{\text{eff}} = H_c^R + \left\langle \Phi_0^M \left| V^{rr} \right| \Phi_0^M \right\rangle \tag{1.15}$$

где

В третьем подразделе результаты исследования электронной структуры сложных систем применены для построения оценок ППЭ. Пол-

ная ППЭ молекулярной системы $\mathcal{U}(q)$ есть сумма электронной энергии $\mathcal{E}_0(q)$ и межъядерного (межостовного) кулоновского отталкивания $U(q)$:

$$\begin{gathered}\mathcal{U}(q) = \mathcal{E}_0(q) + U(q) \\ U(q) = e^2/2 \sum_{A \neq B} Z_A Z_B / R_{AB}(q) \approx \\ 1/2 \sum_{A \neq B} Z_A Z_B \gamma_{AB}(q)\end{gathered} \tag{1.16}$$

где $R_{AB}(q)$ межъядерные расстояния являющиеся функциями независимых координат ядер q, а $\gamma_{AB}(q)$ – двухцентровые интегралы кулоновского отталкивания используемые в приближении ZDO для параметризации также и межостовного отталкивания. С учетом распределения ядерных (остовных) зарядов между подсистемами это выражение можно переписать как:

$$\begin{gathered}U(q) = U_{\mathrm{RM}} + U_{\mathrm{RR}} + U_{\mathrm{MM}}, \\ U_{\mathrm{RM}} = \sum_{A,B} Z_A^R Z_B^M \Gamma_{AB}, \\ U_{\mathrm{MM}} = \tfrac{1}{2} \sum_{A,B} Z_A^M Z_B^M \Gamma_{AB}, \\ U_{\mathrm{RR}} = \tfrac{1}{2} \sum_{A,B} Z_A^R Z_B^R \Gamma_{AB},\end{gathered} \tag{1.17}$$

где в приближении ZDO можно положить

$$\Gamma_{AB} = (1 - \delta_{AB})\gamma_{AB}$$

с тем, чтобы формально исключить взаимодействие между собой, отнесенных к разным подсистемам, частей остовного заряда одного атома ($\Gamma_{AA} = 0$).

$$\begin{gathered}\mathcal{U}(q) = \\ U_{\mathrm{RR}} + \quad (1) \\ + \left\langle \Phi_0^R \left| H_R^0 \right| \Phi_0^R \right\rangle + \left\langle\left\langle V^{rr} \right\rangle\right\rangle^{(0)} + \quad (2) \\ + \left\langle\left\langle V^{c} \right\rangle\right\rangle^{(0)} + \left\langle \Phi_0^R \left| \mathcal{V}_M \right| \Phi_0^R \right\rangle + \quad (3) \\ + \left\langle\left\langle \mathcal{V}_R \right\rangle\right\rangle^{(0)} + U_{\mathrm{RM}} + \quad (4) \\ + E_{00}^M(q) + U_{\mathrm{MM}} + \quad (5) \\ - \sum_{\mu \neq 0} \frac{\left\langle \Phi_{00}^M \left| \delta\tilde{V}^R \right| \Phi_{0\mu}^M \right\rangle \left\langle \Phi_{0\mu}^M \left| \delta\tilde{V}^R \right| \Phi_{00}^M \right\rangle}{E_{0\mu}^M - E_{00}^M} \quad (6)\end{gathered} \tag{1.18}$$

Здесь строки (1) - (4) представляют в сумме среднее от ЭГЭ R-системы (включающего c-числа, не влияющие на волновые функции R-системы), вычисленного с электронным распределением *свободной* M-системы. Строка (5) есть ППЭ свободной M-системы (сумма электронной энергии ее основного состояния и межостовного отталкивания). Можно надеяться, что она-то может быть параметризована средствами ММ (см. ниже). Наконец, строка (6) – поправка второго порядка, возникающая за счет поляризации M-системы R-системой. Ограничиваясь для простоты лишь оператором δV_R:

$$\delta V_R = \sum_{mm'\in M} \left\{ \sum_{rr'\in R} (rr'||mm') \left\langle\left\langle \mathsf{r}^+\mathsf{r}'\right\rangle\right\rangle_R - V^A_{mm'} Z^A_R \right\} \mathsf{m}^+\mathsf{m}' \approx$$
$$\approx \sum_{m\in B} \mathsf{m}^+\mathsf{m} \sum_{r\in A} \gamma_{AB} Q_A,$$

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

$$\sum_{AA'} Q^R_A Q^R_{A'} \sum_{BB'} \gamma_{AB}\gamma_{A'B'} \sum_{\substack{m\in B \\ m'\in B'}} \Pi^M_{mmm'm'}(0), \tag{1.19}$$

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:

$$\Pi^M_{mnkl}(\omega) = \sum_{\mu\neq 0} \langle \Phi^M_0 \left|\mathsf{m}^+\mathsf{n}\right| \Phi^M_\mu\rangle (\omega - \epsilon_\mu)^{-1} \langle \Phi^M_\mu \left|\mathsf{k}^+\mathsf{l}\right| \Phi^M_0\rangle$$

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.

Таким образом, мы получили выражение для ППЭ сложной системы, не только не требующее вычисления волновой функции среды в каждой точке, но и формально не требующее волновой функции M-системы вообще, так как результат выражен через обобщенные наблюдаемые – одночастичные функции Грина и поляризационный пропагатор M-системы. На самом деле конечно же дело обстоит не так просто,

поскольку указанные величины должны быть известны для системы, об ОЭС которой нам ничего не известно за исключением сделанного в самом начале предположения об их существовании. Устранению этой неопределенности будет посвящен раздел **??**.

Электронная энергия $\mathcal{E}_0(q)$ есть среднее эффективного электронного гамильтониана $H^{\text{eff}}(q, E)$ (1.4), вычисленное по волновой функции основного состояния Ψ_0 (1.1) системы R⊕M. Привлекательным (и наиболее естественным) представляется путь, использующий результаты КХ расчета электронной структуры, а именно

Во втором разделе приводится обзор известных в литературе гибридных методов моделирования электронной структуры и поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) сложных молекулярных систем. Особое внимание уделено анализу процедур, используемых для разграничения областей, подлежащих анализу с применением разных методов, включая комбинацию квантовых (квантовохимических – КХ) и классических (молекулярномеханических – ММ) методов. Анализ литературы позволяет сделать вывод о недостаточной проработке данной проблемы. Все имеющиеся в литературе реализации гибридых схем представляют собой *ad hoc* процедуры, в которых форма и характер взаимодействия частей системы, описываемых КХ и ММ методами не имеют достаточного обоснования. Ни само предположение о возможности представить ППЭ сложной молекулярной системы в виде комбинации КХ и ММ вкладов, ни параметризуемые разными авторами формулы для межподсистемной сшивки (взаимодействия между подсистемами) никогда не были получены из полного гамильтониана молекулярной системы в результате последовательного вывода, основанного на явно сформулированных предположениях о виде волновой функции электронов системы, который допускал бы такое представление. Это приводит (см. наш обзор [1]) к различным несогласованностям.

Глава 2. Эффективный гамильтониан кристаллического поля.

В этой главе описано простейшее применение общих идей, сформулированных в главе 1 к конкретной проблеме описания электронной структуры сложной системы, требующей для своего решения применения различных способов описания к различным частям системы, а именно полуэмпирическому моделированию электронной структуры и спектров низших электронных возбуждений комплексов переходных металлов (КПМ). Эти спектры как правило являются спектрами возбуждения частично заполненной d-оболочки центрального иона переходного металла и феноменологически описываются теорией кристаллического поля (ТКП).

В первом разделе дан обзор имеющихся в литературе методов моделирования электронной структуры КПМ. Их можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся методы так или иначе использующие приближение самосогласованного поля (ССП) в том числе и для описания d-оболочки хотя бы в качестве промежуточного этапа расчета. Ко второй – методы, концентрирующие внимание на восироизведении характристик мультиплетов d-оболочки свободных ионов, расщепленных окружением. Ко второй группе относится, естественно, и ТКП. Проблемой ТКП, однако, является невозможность оценки ее параметров, что происходить из-за крайне упрощенного представления окружения иона переходного металла в этой теории. По существу классическая ТКП игнорирует все, кроме ближайших к иону переходного металла зарядов. Такая модель окружения явно недостаточна. В тоже время в более общем плане классическая постановка задачи в ТКП: 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, представляется вполне обоснованной.

Методы первой группы, однако, тоже сталкиваются с существенными проблемами. Причиной являются сильные корреляционные эф-

фекты, мешающие построить мало мальски приемлемое промежуточное описание электронов в d-оболочке. Безразмерный параметр, характеризующий важность корреляций $X = \mid \bar{g}_{dd}/\bar{\beta}_{dl} \mid$, представлят собой отношение полуэмпирических параметров ($\bar{g}_{dd}$ – одноцентровый кулоновский интеграл, характеризующий величину кулоновского отталкивания внутри оболочки, и $\bar{\beta}_{dl}$ – резонансный интеграл между орбиталью металла и подходящей по симметрии орбиталью лиганда, характеризующий делокализацию электронов за пределы оболочки) для различных валентных оболочек переходных металлов в составе комплексов, которую можно рассматривать как меру "локализации" электронных корреляций в данной оболочке или меру "обособленности" электронов данной оболочки. Величины X для $3d$-оболочки переходных металлов существенно (на порядок) больше аналогичных величин для $4s$- и $4p$-оболочек, которые в свою очередь сопоставимы со значениями аналогичных величин для ОЭС в "органических" молекулах. Такая существенная разница в физических режимах существования электронов в разных частях КПМ приводит технически к тому, что даже если предполагается проведение расчета КПМ с учетом корреляций исходный материал для него – МО, орбитальные энергии, одноэлектронные плотности, полученные в рамках предварительной ССП процедуры, могут оказаться очень плохого качества из-за невозможности получить приемлемое решение задачи ССП для КПМ (проблемы с нарушением *Aufbauprinzip*'а, плохая сходимость итераций или вообще отсутствие сходимости).

Ситуация, как можно видеть, располагает к применению подходящего гибридного метода, так как требования к уровню учету корреляций электонов в разных частях системы сильно различаются. Соответствующий гибридный метод эффективного гамильтониана кристаллического поля ЭГ/КП описан во втором разделе настоящей главы. Он представляет собой полуэмпирическую реализацию процедуры заданной уравнением (1.5) с тем, что d-оболочка иона металла рассматривается как РЦ (d-система), а остальные ОЭС КПМ: $4s$-, $4p$-орбитали

атома переходного металла и валентные АО лигандов рассматриваются как ОЭС инертной среды (l-система). В тоже время данный метод следует отнести к гибридным $\mathrm{QM}_1/\mathrm{QM}_2$ методам, поскольку волновая функция l-системы (среды) рассчитывается явно с использованием полуэмпирической ССП процедуры.

Применение указанных соображений к описанию КПМ позволяет записать эффективный гамильтониан d-оболочки

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

где символ $\langle\langle \ldots \rangle\rangle_l$ означает усреднение по основному состоянию l-подсистемы в терминах одноэлектронных плотностей и одноэлектронных функций Грина последней:

$$H_d^{\mathrm{eff}} = C + \sum_{\mu,\nu,\sigma} U_{\mu\nu}^{\mathrm{eff}} \mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+} \mathsf{d}_{\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu \mid \rho\eta) \mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+} \mathsf{d}_{\rho\tau}^{+} \mathsf{d}_{\eta\tau} \mathsf{d}_{\nu\sigma} \tag{2.1}$$

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

$$U_{\mu\nu}^{\mathrm{eff}} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu\nu}^{\mathrm{atom}} + W_{\mu\nu}^{\mathrm{ion}} + W_{\mu\nu}^{\mathrm{cov}} \tag{2.2}$$

Здесь

$$W_{\mu\nu}^{\mathrm{atom}} = \delta_{\mu\nu} \sum_{i \in s,p} g_{\mu i} P_{ii} \tag{2.3}$$

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

$$W_{\mu\nu}^{\mathrm{ion}} = \sum_L Q_L V_{\mu\nu}^L \tag{2.4}$$

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

$$W_{\mu\nu}^{\mathrm{cov}} = -\sum_i \beta_{\mu i} \beta_{\nu i} [G_{ii}^{ret}(I_d) + G_{ii}^{adv}(A_d)] \tag{2.5}$$

и функции Грина вычислены при $z = I_d, A_d$. Полюса функции Грина l-системы представляют собой величины потенциалов ионизации I_i и сродства к электрону A_i, относящиеся к i-той l-МО, заполненной или вакантной, соответственно.

Описанный метод эффективного гамильтониана кристаллического поля – метод ЭГ/КП – был программно реализован и использован для расчета комплексов. В рамках тестового набора удалось добиться беспрецедентной для полуэмпирического метода точности описаниия основного состяния и спектров d-d-возбуждений комплексов. Суммарная информация, характеризующая качество подгонки параметров, такова. Для тестирования и параметризации метода было использовано 70 спектральных линий, наблюдаемых в октаэдрических комплексах, и интерпретированных экспериментаторами как d-d-переходы. В результате подбора параметров оказалось, что относительная ошибка превышает 10% в трех случаях из 70, а ошибка, превышающая 5% встречается еще в восьми случаях. Для всех исследованных даным метдом комплексов удается воспроизвести полный спин и пространственную симметрию основного состяния.

Первичным тестом корректности метода была проверка возможности описания основного состояния и спектров d-оболочек тетраэдрических аналогов октаэдрических комплексов, использованных в ходе параметризации. Во всех случаях удалось правильно воспроизвести мультиплетности и симметрии основного состояния комплексов, а также добиться удовлетворительное согласия между рассчитанными и наблюдаемыми в эксперименте энергиями переходов, что свидетельствует о хорошей переносимости (трансферабельности) параметров между КПМ с различными координационными числами и об общей согласованности метода.

С учетом успешной параметризации проведенной по данным об октаэдрическим комплексам были предприняты исследования более сложных объектов, представляющие самостоятельный интерес.

Так было показано, что параметры расщепления и d-d-спектры в ряду комплексов $[M(H_2O)_4Cl_2]$ для M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni соответствуют следующей последовательности d-уровней:

$$b_2(xy) < e(xz, yz) < b_1(x^2 - y^2) < a_1(z^2) \qquad (2.6)$$

Во всех случаях наблюдается количественное согласие между рассчи-

танной последовательностью одноэлектронных d-уровней и экспериментальными спектрами d-d-возбуждений. Единственным исключением является комплекс $[Co(H_2O)_4Cl_2]$, для которого по данным эксперимента предлагалась последовательность уровней с инверсией положений $b_2(xy)$ и $e(xz, yz)$ уровней. Наши расчеты позволили установить, что экспериментальная интерпретация была ошибочной.

Спин-активные комплексы Fe(II). В комплексах Fe(II) с конфигурацией d^6 возможны основные состояния со спином 0, 1 и 2; в слабом поле спин равен 2, в сильном – 0. Молекулы с меньшей мультиплетностью называются низкоспиновыми (НС,LS), с большей – высокоспиновыми (ВС,HS). В нашей работе [12] были рассмотрены комплексы $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ и $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$, существующие в этих двух спиновых формах. 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). Нами в работе [12] были проведены расчеты по методу ЭГ/КП для экспериментальных геометрий НС и ВС комплексов $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ и $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$. При этом поддерживалась C_{2v} симметрия комплексов. Спектры поглощения интерпретируются в предположении об октаэдрической симметрии. В рамках расчета нам удалось воспроизвести полный спин основного состояния для каждой соответствующей экспериментальной геометрии. Рассчитанная средняя энергия переходов НС комплекса $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$ $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1g}$ 9930 см$^{-1}$ сопоставима с экспериментальной полосой 10400 см$^{-1}$, а рассчитанная средняя энергия переходов $^1A_1 \rightarrow ^1T_{1g}$ 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 $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ при 10900 см$^{-1}$. В той же области энергий находятся запрещенные по спину переходы $^5T_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (средняя энергия – 10700 см$^{-1}$) и $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ (10900 см$^{-1}$). Таким образом, можно считать согласие между расчетными и экспериментальными данными вполне приемлемым. Это со-

впадение 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.

Металлопорфирины. Среди важных задач теории электронной структуры КПМ несомненно находится задача описания и воспроизведения основных состояний и спектров низших электронных возбуждений металлопорфиринов. Учитывая успешное применение метода ЭГ/КП к предсказанию спина и симметрии основного состояния КПМ (включая успешное описание СП в комплексах Fe(II) с азотсодержащими лигандами [12]) мы предприняли в [13] исследование электронной структуры металлопорфиринов. Для планарной геометрии металлопорфиринов MPorph, M = Mn, Fe, Co во всех случаях удается воспроизвесть экспериментальные спин и симметрию основных состояний с использованием параметров, подобранных для октаэдрических комплексов этих металлов. При этом удалось воспроизвести без дополнительной перепараметризации редкий случай промежуточного спина четырехкоординационного порфирината железа(II) (^3E_g).

Основываясь на успешном применении метода ЭГ/КП к описанию основного состояния металлопорфиринов мы в работе [14] обратились к исследованию низших возбужденных состояний и зависимости их относительных энергий от деталей пространственного строения металлопорфиринов. Ситуация с возбужденными состояниями металлопорфиринов осложняется тем, что прямая спектральная информация об энергиях их d-d-возбуждений недоступна из-за маскировки слабых (запрещенных по спину и по четности) d-d-переходов переходов в оптическом спектре. В работе [14] мы исследовали зависимость спина и симметрии основного состояния комплекса железо(II) порфирина с имидазолом от деталей геометрии лигандного окружения иона металла. мы рассмотрели часть двумерной плоскости в координатном пространстве, растянутом двумя координатами – расстоянием от атома

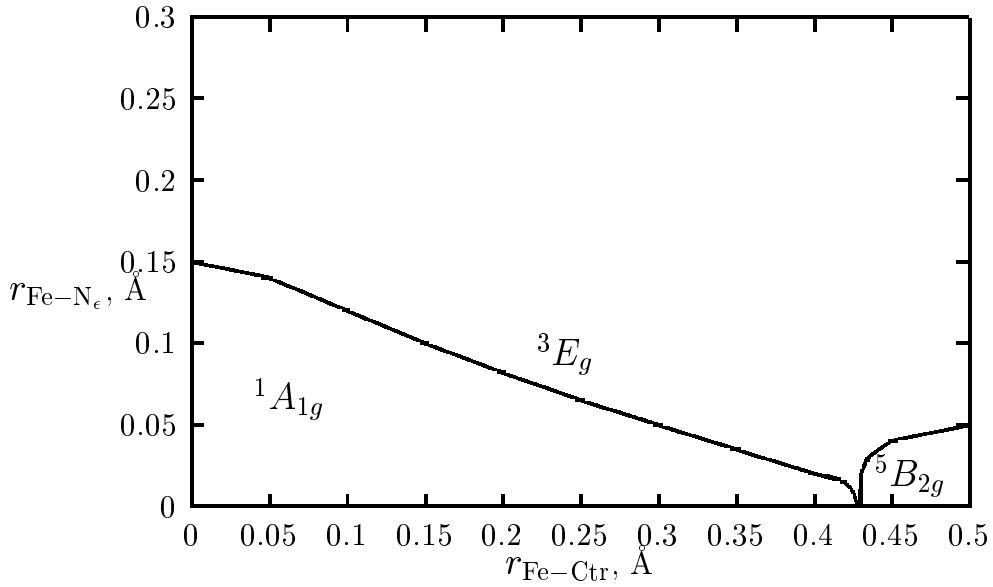


Рис. 2.1: Карта части координатной плоскости с областями, соответствующими основным состояниям гема разного спина

железа до центра порфиринового кольца перпендикулярно к плоскости последнего ($r_{\mathrm{Fe-Ctr}}$) и расстоянием между атомом железа и атомом азота имидазола ($r_{\mathrm{Fe-N}_\varepsilon}$) – и рассчитали основное и несколько низших возбужденных состояний имидазольного комплекса железо (II) порфирина в этой области координатного пространства. Результаты наших расчетов представлены на Рис. 2.1. Можно видеть, что в прямоугольнике с $r_{\mathrm{Fe-Ctr}} = 0.0 \div 0.5$ Å и $r_{\mathrm{Fe-N}_\varepsilon} = 2.0 \div 3.0$ Å возможны три типа основных состояний с тремя разными значениями полного спина. В согласии с экспериментом синглет (НС) $^1A_{1g}$ является основным состоянием комплекса в узкой области вблизи прямой $r_{\mathrm{Fe-N}_\varepsilon} = 2.0$ Å только лишь если $r_{\mathrm{Fe-Ctr}}$ меньше чем 0.45 Å. В интервале между $r_{\mathrm{Fe-Ctr}} = 0.4$ Å и $r_{\mathrm{Fe-Ctr}} = 0.45$ Å имеет место СП в ВС $^5B_{2g}$ состояние. Последнее является основным только в малой части (в правом нижнем углу) рассматриваемой нами области. Экспериментальная геометрия гема в миоглобине попадает именно в эту область и он соответственно имеет ВС основное состояние.

Напротив, даже относительно малое удлиннение Fe-N_ε связи (на $0.1 \div 0.15$ Å) приводит к СП в ^3E_g – основное состояние промежуточного спина. Это не очень удивительно в виду нашего же расче-

та [13] методом ЭГ/КП, который дает именно это основное состояние четырехкоординационного железо(II) порфирина (без аксиальных лигандов) в согласии с экспериментом. В окрестности точки НС $\rightarrow$ ВС перехода состояние промежуточного спина (триплет) имеет очень низкую энергию. Например, при $r_{\mathrm{Fe-Ctr}} = 0.4$ Å (основное состояние $^1A_{1g}$) энергия возбужденного состояния $^5B_{2g}$ составляет 877 см$^{-1}$, а энергия возбужденного состояния ^3E_g – 437 см$^{-1}$. При расстоянии $r_{\mathrm{Fe-Ctr}} = 0.45$ Å энергия промежуточного ^3E_g состояния остается очень близкой к энергиям НС и ВС состояний: она равна 874 см$^{-1}$, тогда как энергия ставшего возбужденным синглета составляет 626 см$^{-1}$. Еще одно квинтетное состояние имеется в этой же области энергий: состояние ^5E_g с энергией 665 см$^{-1}$ над ВС основным состоянием. Эти энергии имеют тот же порядок величины, что и константа спин-орбитального взаимодействия в комплексах железа, имеюшая значение около 400 см$^{-1}$ [**?**]. По этой причине в окрестности точки перехода основное состояние гема не имеет определенного полного спина (каким бы оно ни получалось из расчета ЭГ/КП, не учитывающего спин-орбитальное взаимодействие), но содержит значительные вклады всех состояний со значениями полного спина 0, 1 и 2. Таким образом, спин-орбитальные взаимодействия снимают спиновый запрет, и движение по ППЭ вдоль координаты, состоящей в одновременном смещении атома железа и имидазольного лиганда (при постоянном расстоянии $r_{\mathrm{Fe-N_\varepsilon}} = 2.0$ Å), является скорее адиабатическим чем неадиабатическим [**?**]. Напротив, в областях близких к соответствующим минимумам на ППЭ полный спин основных и возбужденных состояний имеет хорошо определенные значения, поскольку разности энергий между этими состояниями велики (тысячи см$^{-1}$) по сравнению с константой спин-орбитального взаимодействия.

Кластерное приближение ЭГ/КП. Оксиды переходных металлов. Электронная структура материалов, основанных на оксидах переходных металлов (ОПМ), таких как высокотемпературные сверхпроводящие купраты, представляет значительный интерес. Для того, чтобы вычи-

слить d-d-возбуждения ОПМ в литературе используется кластерное приближение, сводящееся к рассмотрению одиночного иона переходного металла (ИПМ) и его ближайшего окружения. Полуэмпирический метод ЭГ/КП представляется удачным способом оценки энергий электронных состояний d-оболочек ИПМ в различных – в том числе и оксидных – матрицах. При этом необходимо гарантировать еще и то, что получающиеся МО кластера близки к состояниям бесконечного кристалла. Это может быть сделано при применении кластеров достаточного размера. В работе [15] мы провели кластерные расчеты ОПМ с учетом приведенных выше соображений – т.е. с использованием кластеров большого размера и сравнили их с результатами наших расчетов [16], выполненных на минимальных кластерах. Этот подход позволил нам оценить все эффекты кристаллического окружения. Эффективные заряды на атомах, полученные из расчета кластеров большого размера, так же ближе к точным значениям в реальном кристалле; МО больших кластеров, вероятно, ближе к зонным состояниям кристалла. Чтобы выяснять влияние размера кластера на расщепление d-уровней, мы, используя метод ЭГ/КП , вычислили электронную структуру ряда кубических кластеров, представляющих фрагменты оксидных кристаллов: $[M_{13}O_{14}]^{2-}$, $[M_{32}O_{32}]$, и $[M_{63}O_{62}]^{2+}$ ($3\times3\times3$, $4\times4\times4$, и $5\times5\times5$ атомов в кластере соответственно), где M = Mn, Fe, Co и Ni. Также использовались кластеры $[M_{63}O_{61}]^{4+}$ для вычисления энергий электронных мультиплетов ИПМ, расположенных вблизи кислородной вакансии. Расщепление d-уровней было рассчитано для ИПМ, помещенных в центр кластеров (внутренний ион или ион вблизи кислородной вакансии) или в центр грани кубических кластеров (ион на (100) поверхности кристалла). Результаты вычислений, касающиеся электронной структуры оксидной матрицы, приведены в Таблице 2.3. Распределение зарядов получено в рамках стандартного КХ расчета, выполняемого в рамках метода ЭГ/КП. Видно, что вычисленные эффективные заряды на атомах ($0.8 \div 1.05$) значительно отличаются от формальных (2.0) и от рассчитанных в [16] (1.85)

для минимального кластера. Очевидно, что причина различия между формальными и эффективными зарядами, а также зависимости эффективных зарядов от размера кластера – делокализация электронов по зонам/орбиталям кристалла/кластера.

Величина, характеризующая расщепление d-орбиталей – параметр $10Dq$. Рассчитанные значения $10Dq$ в зависимости от размера кластера приведены в Таблице 2.4 в сравнении с имеющимися экспериментальными данными и результатми наших расчетов [16], проведенных для минимальных кластеров. Как и в случае эффективных атомных зарядов, эти величины демонстрируют некоторую зависимость от размера кластера. Спин и симметрия основного состояния в объеме кристалла, найденные методом ЭГ/КП, во всех случаях полностью согласуются с экспериментальными данными. Поучительным примером роли размеров используемого кластера является моделирование методом ЭГ/КП спектра состояний d-оболочки поверхностного иона Co^{2+}. Результаты вычислений для иона Co^{2+} в объеме не очень сильно отличаются для кластеров минимального размера и $5\times5\times5$. Однако, для поверхностных состояний, при увеличении размера кластера, значительно улучшается описание низкоэнергетических состояний, относящихся к спектрам СЭПЭВР. Согласно измерениям, низшее возбужденное ^4E состояние имеет энергию 0.05 эВ. Это очень хорошо согласуется с вычислениями нашей работы [15] (0.03 эВ). Напротив, в [16] энергия возбужденного состояния ^4E была оценена в 0.45 эВ с использованием минимального поверхностного кластера CoO_5^{8-}. Следует отметить, что замечательное соответствие между нашими расчетами ЭГ/КП и экспериментальными данными по СЭПЭВР было достигнуто в нашей работе [15] именно за счет рассмотрения кластеров достаточно большего размера (см. подробный анализ разных вкладов в ЭКП в нашей работе [17]).

Из проведенного исследования спектров ИПМ в оксидных решетках можно сделать вывод, что расчеты с использованием минимального кластера (особенно ионов в объеме решетки) дают результат близкий

Таблица 2.1: Расчитанные значения зарядов на атомах для кластеров оксидов металлов различного размера

Оксид	Атом	Размер кластера			
		$[MO_6]^{10-}$	3×3×3	4×4×4	5×5×5
NiO	Ni	1.06	0.82	0.82	0.85
	O	-1.84	-0.80	-0.85	-0.84
CoO	Co	1.02	0.86	0.87	0.90
	O	-1.84	-0.84	-0.89	-0.89
FeO	Fe	0.98	0.92	0.94	0.96
	O	-1.83	-0.89	-0.95	-0.96
MnO	Mn	0.93	0.98	1.01	1.03
	O	-1.82	-0.94	-1.01	-1.02

Таблица 2.2: Расчитанные значения $10Dq$ (эВ) для кластеров оксидов металлов различного размера

Оксид	Размер кластера					
	$[MO_6]^{10-}$	3 ×3×3	4×4×4	5×5×5	Эксп.	Лит.
NiO	0.81	1.04	0.90	0.87	0.85	[?]
CoO	0.88	1.03	0.93	0.90	1.00	[?]
FeO	1.01	1.15	1.07	1.04	1.20	[?]
MnO	0.94	0.90	0.86	0.84	-	-

к экспериментальному вследствие компенсации ошибок. Это позволяет переоценить наши результаты по спектрам d-d-возбуждений в купратах Ln_2CuO_4, полученные в приближении минимального кластера в [18]. В этой работе при помощи метода ЭГ/КП была исследована серия антиферрмагнитных купратов редкоземельных элементов, отличающихся как координационным числом иона меди в них, так и расстояниями Cu-O. Можно считать доказанным, что переходы в области $1.5 \div 2.0$ эВ в спектре предшественников сверхпроводящих купратов, являются возбуждениями d-оболочек ионов меди.

Завершая описание применений метода ЭГ/КП к исследованию спектров d-d-возбуждений в КПМ и родственных системах упомянем, что в нашей работе [19] метод ЭГ/КП был реализован с использованием INDO параметризации для расчета электронной структуры l-системы, а в работе [20] 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.Сравнение энергий переходов в d-d-спектрах, рассчитанных методом ЭГ/КП с подобранной нами параметризацией показывает, что расчет 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 $см^{-1}$.

В третьем разделе настоящей главе рассмотрена связь между моделью углового перекрывания (МУП) и теорией кристаллического поля (ТКП), применяющимися для описания спектральных свойств комплексов переходных металлов (КПМ). МУП использует для описания взаимодействия металл-лиганд эмпирические параметры, специфичные для каждой такой пары. Метод ЭГ/КП позволяет оценивать параметры кристаллического поля полуэмпирически. В разделе показано, что метод ЭГ/КП может быть переформулирован так, чтобы вычислять параметры МУП, используя только данные о геометрии КПМ с

параметрами исходного метода ЭГ/КП. Теория ЭГ/КП [8] связывает ковалентный вклад в кристаллическое поле со свойствами делокализованных канонических МО (КМО) l-системы. Согласно расчетам [8, 9, 10, 11, 13] именно ковалентое слагаемое дает главный вклад (80-90%) в расщепление уровней d-электронов (**??**). унитарное преобразование КМО l-системы $|i\rangle$ – собственных состояний оператора Фока, к локализованным МО (ЛМО) $|L\rangle$ раздельно для занятых и вакантных КМО:

$$|L\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i \mid L\rangle \tag{2.7}$$

Суммирование по i в (2.7) распространено либо только на заполненные, либо только на свободные МО. Здесь $\langle i \mid L\rangle$– коэффициенты i-той КМО в разложениии L-той ЛМО. Они представляют собой инварианты молекулярной электронной структуры (не изменяются при повороте системы координат). Разложение ЛМО по АО имеет вид:

$$\langle \alpha \mid L\rangle = \sum_i \langle \alpha \mid i\rangle\langle i \mid L\rangle, \tag{2.8}$$

где $\langle \alpha \mid L\rangle$ – коэффициент α-той АО в разложении L-той ЛМО. В литературе описано множество методов локализации пригодных, в принципе, для нахождения коэффициентов $\langle i \mid L\rangle$. Здесь мы использовали метод, основанный на процедуре локализации $\max \Psi^4$. Унитарное преобразование приводит к выражению:

$$W_{\mu\nu}^{cov} = \sum_{LL'} \beta_{\mu L}\beta_{\nu L'}\{G_{LL'}^{ret}(I_d) + G_{LL'}^{adv}(A_d)\} \tag{2.9}$$

Если мы выразим через них компоненты вектора резонансных интегралов между d-АО металла и L-той ЛМО $\mathbf{t}^L$ в двухатомной системе координат (ДСК):

$$t_\lambda^L = \sum_\mu R_{\mu\lambda}\beta_{L\mu}. \tag{2.10}$$

то (**??**) приобретет инвариантный вид:

$$e_{\lambda\lambda'}^{\Lambda} = \sum_{L\in\Lambda} t_\lambda^L G_{LL}^{adv}(A_d) t_{\lambda'}^{L+} \tag{2.11}$$

Выражение (2.11) определяет параметры МУП через величины, которые могут быть вычислены в локальном варианте метода ЭГ/КП.

Предложенная процедура с хорошей точностью воспроизводит значения параметров МУП для лигандов в КПМ, полученные из анализа экспериментальных данных. Таким образом оказывается, что метод ЭГ/КП после модификации позволяет получить как явные выражения для параметров МУП, так и надежный метод их расчета. В работе [21] мы рассчитали параметры $e_\sigma = e_{\sigma\sigma}$ и $e_\pi = e_{\pi\pi}$ по формулам (2.11). Имеется удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями $10Dq$ для октаэдрических комплексов. Полученные значения $10Dq$ совпадают как с экспериментом так и с полным расчетом ЭГ/КП в пределах 1000 $см^{-1}$, что имеет порядок ошибки самого метода ЭГ/КП.

Глава 3. Полуэмпирическая квантовая химия в приближении АПСЛГ. Методы линейного роста.

В этой главе мы описываем семейство полуэмпирических методов, использующих в качестве пробной волновой функции антисимметризованное промзведение строго локальных геминалей (АПСЛГ). Волновая функция этого типа применима для описания электронной структуры молекул с хорошо определенными двухцентровыми двухэлектронными связями.

Проблема построения КХ методов с линейной зависимостью потребности в вычислительных ресурсах от размеров системы ($O(N)$-методов) представляется на первый взгляд совершенно отличной от проблемы описания КПМ, чьи свойства определяются группой сильно коррелированных электронов в d-оболочке иона переходного металла (в противоположность к слабо коррелированным электронам в органических лигандах). Действительно, и равновесные молекулярные геометрии и теплоты образования обычных органических соединений, как правило, удается удовлетворительно описать в рамках полуэмпирических схем, основанных на приближении ССП, вне зависимости от сложности и числа атомов в них. Кубический же рост необходимых для этого вычислительных ресурсов при росте размеров исследуемых систем представляется лишь техническим затруднением. Таким обра-

зом эти проблемы: построение методов линейного роста и гибридных методов, обычно рассматривают изолированно, хотя на самом деле между ними существует глубокая внутренняя связь, т.к. они обе в конечном итоге сводятся к выбору адекватного способа разделения электронных переменных.

В первом раэделе данной главы дается краткий обзор имеющихся в литературе методов описания электронной структуры больших молекул, характеризующихся линейной зависимостью необходимых вычислительных ресурсов от размера системы. Среди методов обладающих этим свойством выделяется приближение АПСЛГ, поскольку дополнительно обладает несколькими сильно упрощающими дело чертами: (1) правильное асимптотическое поведение при разрыве связи; (2) вариационный харакктер получаемой оценки энергии; (3) идеальная локализация ОЭС; (4) выполнение теоремы Гельмана - Фейнмана.

Во втором разделе описан формализм полуэмпирической КХ, основанной на использовании пробной функции в приближении АПСЛГ. Волновая функция системы в рамках приближения АПСЛГ имеет вид:

$$|\Phi\rangle = \prod_m g_m^+ |0\rangle \,, \tag{3.1}$$

где оператор g_m^+ выражен через ферми-операторы рождения электронов $\mathsf{r}_{m\sigma}^+$ и $\mathsf{l}_{m\sigma}^+$:

$$g_m^+ = u_m \mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\beta}^+ + v_m \mathsf{l}_{m\alpha}^+ \mathsf{l}_{m\beta}^+ + w_m \left(\mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{l}_{m\beta}^+ + \mathsf{l}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\beta}^+ \right). \tag{3.2}$$

Условие нормировки для каждой геминали имеет вид:

$$\langle 0| \, g_m g_m^+ \, |0\rangle = u_m^2 + v_m^2 + 2w_m^2 = 1. \tag{3.3}$$

Каждая геминаль описывает синглетное состояние пары электронов. Величины u_m и v_m представляют собой *амплитуды* ионных вкладов в волновую функцию геминали m, а w_m пропорциональна *амплитуде* ковалентного (гомеополярного) вклада. Последний вклад совпадает с волновой функцией Гайтлера-Лондона. В качестве ОЭС $|r_m\rangle, |l_m\rangle$ для построения геминалей метода АПСЛГ выберем строго локализо-

ванные гибридные орбитали (ГО), которые получаются ортогональным преобразованием исходного набора АО. В отличие от других известных методов, использующих ГО, они определяются вариационно – как и другие параметры волновой функции) – из условия минимума функционала энергии. Выражение для соответствующих операторов уничтожения можно записать через ферми-операторы АО:

$$\mathsf{t}_{m\sigma} = \sum_{i \in T_m} h^t_{mi}(T_m)\mathsf{a}_{i\sigma} \tag{3.4}$$

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.

С использованием волновой функции приближения АПСЛГ получены выражения для функционала энергии для полуэмпирических гамильтонианов. Энергия

$$\begin{gathered}
E_{\text{total}} = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB}, \\
E_A = \sum_{m \in A} \Big\{ \sum_{t \in \{r,l\} \cap A} [2U^t_m P^{tt}_m + (t_m t_m \mid t_m t_m)^{T_k} \Gamma^{tt}_m] + \\
+ \sum_{k<m} \sum_{tt' \in \{r,l\} \cap A} 2 g^{T_k}_{t_k t_{m'}} P^{tt}_k P^{t't'}_m \Big\}. \\
E^{\text{bond}}_{R_m L_m} = 2\gamma_{R_m L_m}[\Gamma^{rl}_m - 2P^{rr}_m P^{ll}_m] - 4\beta^{R_m L_m}_{r_m l_m} P^{rl}_m \\
E^{\text{nonbond}}_{AB} = \tfrac{1}{2}\left(Z_A Z_B D_{AB} + Q_A Q_B \gamma_{AB}\right) \\
\langle \Phi \,|\hat{n}^t_m|\, \Phi \rangle = \sum_\sigma \langle \Phi \,|\mathsf{t}^+_{m\sigma}\mathsf{t}_{m\sigma}|\, \Phi \rangle = 2P^{tt}_m \\
P^{tt}_m = \langle 0|\, g_m \mathsf{t}^+_{m\sigma}\mathsf{t}_{m\sigma} g^+_m \,|0\rangle \\
P^{rr}_m = u^2_m + w^2_m,\, P^{ll}_m = v^2_m + w^2_m \\
P^{rl}_m = P^{lr}_m = \langle 0|\, g_m \mathsf{r}^+_{m\alpha}\mathsf{l}_{m\alpha} g^+_m \,|0\rangle = (u_m + v_m)\, w_m \\
\Gamma^{rr}_m = \langle 0|\, g_m \mathsf{r}^+_{m\beta}\mathsf{r}^+_{m\alpha}\mathsf{r}_{m\alpha}\mathsf{r}_{m\beta} g^+_m \,|0\rangle = u^2_m \\
\Gamma^{ll}_m = \langle 0|\, g_m \mathsf{l}^+_{m\beta}\mathsf{l}^+_{m\alpha}\mathsf{l}_{m\alpha}\mathsf{l}_{m\beta} g^+_m \,|0\rangle = v^2_m \\
\Gamma^{lr}_m = \Gamma^{rl}_m = \langle 0|\, g_m \mathsf{r}^+_{m\alpha}\mathsf{l}^+_{m\beta}\mathsf{l}_{m\beta}\mathsf{r}_{m\alpha} g^+_m \,|0\rangle = w^2_m,
\end{gathered} \tag{3.5}$$

Энергия оказывается таким образом функцией двух наборов переменных: (1) амплитуд геминалей в базисе ГО; и (2) переменных, описывающих ГО. Матричные элементы плотности (??), (??) оказываются функциями только лишь амплитуд геминалей, а матричные элементы

– только параметров матриц $SO(4)$, определяющих форму и ориентацию ГО. Матрицы h, преобразующие базис АО, состоящий из одной s- и трех p-орбиталей, к базису ГО, является элеменом группы $SO(4)$ ортогональных преобразований в четырехмерном пространстве. Любая матрица ГО $h(A)$ может быть представлена в виде произведения:

$$h(A) = h(\vec{\omega}^A) = R(\vec{\omega}_l^A) H(\vec{\omega}_b^A), \tag{3.6}$$

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:

$$\begin{aligned} R(\vec{\omega}_l) &= J_{yz}(\omega_{yz}) J_{xz}(\omega_{xz}) J_{xy}(\omega_{xy}), \\ H(\vec{\omega}_b) &= J_{sz}(\omega_{sz}) J_{sy}(\omega_{sy}) J_{sx}(\omega_{sx}), \\ \vec{\omega}_l &= (\omega_{yz}, \omega_{xz}, \omega_{xy}), \\ \vec{\omega}_b &= (\omega_{sz}, \omega_{sy}, \omega_{sx}). \end{aligned} \tag{3.7}$$

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

$$H = \sum_A H_A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} H_{AB}. \tag{3.8}$$

В представлении ферми-операторов ГО (3.4) имеем одноцентровые вклады:

$$\begin{aligned} H_A = & \sum_{m \in A, \sigma} \left(\delta_{t_m t_{m'}} U_m^t - \sum_{B \neq A} V^A_{t_m t_{m'} B} \right) \mathsf{t}^+_{m\sigma} \mathsf{t}_{m'\sigma} - \\ & - \sum_{m_1 < m_2} \sum_\sigma \beta^A_{m_1 m_2} \left(\mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}_{m_2\sigma} + h.c. \right) + \\ & + \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{m_1, m_2, \\ m_3, m_4 \in A}} \sum_{\sigma\tau} \left(t_{m_1} t_{m_2} \mid t_{m_3} t_{m_4} \right)^A \mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}^+_{m_3\tau} \mathsf{t}_{m_4\tau} \mathsf{t}_{m_2\sigma}, \end{aligned} \tag{3.9}$$

и двухцентровые:

$$\begin{aligned} H_{AB} = & - \sum_{m_1 \in A, m_2 \in B} \sum_\sigma \beta^{AB}_{m_1 m_2} \left(\mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}_{m_2\sigma} + h.c. \right) + \\ & + \sum_{\substack{m_1, m_2 \in A, \\ m_3, m_4 \in B}} \sum \left(\left(t_{m_1} t_{m_2} \mid t_{m_3} t_{m_4} \right)^{AB} \sum_{\sigma\tau} \mathsf{t}^+_{m_1\sigma} \mathsf{t}^+_{m_3\tau} \mathsf{t}_{m_4\tau} \mathsf{t}_{m_2\sigma} \right. \end{aligned} \tag{3.10}$$

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 (3.4), мы получаем молекулярные интегралы в базисе ГО в виде линейных комбинаций интегралов в базисе АО. Параметр U_m^t, представляет притяжение электрона на ГО t_m 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:

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

В кватернионных обозначениях (**??**) для коэффициентов s-функций в разложениях ГО имеем для одноцентровых молекулярных интегралов:

$$\begin{aligned} U_m^t &= s_m^2(U_s - U_p) + U_p \\ (t_m t_m \mid t_m t_m) &= C_1 + C_2 s_m^2 + C_3 s_m^4, \\ g_{t_k t'_m} &= C_4 + C_5[s_m^2 + s_k^2] + C_3 s_m^2 s_k^2 \end{aligned} \tag{3.11}$$

где введены линейные комбинации C_n [26] пяти независимых параметров Слэтера-Кондона. Для определения оптимальных амплитуд каждой геминали, представляющей химическую связь, конструируется 3×3 матрица эффективного гамильтониана в базисе конфигураций, входящих в ее определение (3.2), которая затем диагонализуется:

$$\begin{pmatrix} & & \\ & H_m^{\text{eff}} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ z_m \\ v_m \end{pmatrix} = \epsilon^m \begin{pmatrix} u_m \\ z_m \\ v_m \end{pmatrix}, \tag{3.12}$$

где $z_m = \sqrt{2}w_m$, и эффективный гамильтониан:

$$H_m^{\text{eff}} = H_m^0 + H'_m$$

$$H_m^0 = \begin{pmatrix} \epsilon_m^R & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(\epsilon_m^R + \epsilon_m^L) - \Delta\gamma_m & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_m^L \end{pmatrix}; H'_m = -\sqrt{2}\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0, \end{pmatrix} \tag{3.13}$$

где в свою очередь (в приближении MINDO/3):

$$\begin{gathered}
\epsilon_m^R = 2U_m^r + (r_m r_m|r_m r_m)^{R_m} - 4\gamma_{R_m L_m} P_m^{ll} + \\
+2 \sum_{B \neq R_m} \gamma_{R_m B} Q_B + 2 \sum_{\substack{t_{m_1} \in R_m \\ m_1 \neq m}} g_{r_m t_{m_1}}^{R_m} P_{m_1}^{tt}; \\
\epsilon_m^L = 2U_m^l + (l_m l_m|l_m l_m)^{L_m} - 4\gamma_{R_m L_m} P_m^{rr} + \\
+2 \sum_{B \neq L_m} \gamma_{L_m B} Q_B + 2 \sum_{\substack{t_{m_1} \in L_m \\ m_1 \neq m}} g_{l_m t_{m_1}}^{L_m} P_{m_1}^{tt} \\
\Delta\gamma_m = \tfrac{1}{2} \sum_{t=r,l} (t_m t_m \mid t_m t_m)^{T_m} - \gamma_{R_m L_m} > 0.
\end{gathered} \tag{3.14}$$

Для волновой функции АПСЛГ справедлива также теорема Гельмана-Фейнмана. Поэтому, для функционала энергии, определенного выражениями (3.8) - (**??**), была разработана срециальная процедура оптимизации геометрической структуры молекулы, использующая аналитические градиенты, вычисляемые как средние по функции АПСЛГ от градиентов гамильтониана.

В третьем разделе рассмотрены полуэмпирические реализации приближения АПСЛГ для волновой функции электронов. Приведенная выше схема определения оптимальной вариационной волновой функции приближения АПСЛГ и минимума соответствующего функционала энергии по координатам ядер с полуэмпирическими гамильтонианами была реализована в виде серии программ BF98, BF00 и BF2002, позволяющих рассчитывать электронную структуру органических молекул с использованием параметризаций MINDO/3, MNDO, PM3 и AM1. Результаты расчетов с использованием этих методов (и параметризаций) показывают примечательное улучшение описания тестового набора молекул при переходе от ССП версии метода к его АПСЛГ версии. Во всех случаях для набора из 40 молекул, содержащих атомы углерода, водорода, азота и кислорода при переходе к АПСЛГ версии метода наблюдается некоторое уменьшение дисперсии (среднеквадратичной ошибки) рассчитанных теплот образования органических молекул и существенное уменьшение систематической ошибки.

Анализ результатов расчетов [22] показывает, что для нормальных углеводородов метод APSLG-MINDO/3 с несколько большей точно-

стью передает свойство аддитивности полной энергии, чем основанный на одноэлектронном приближении 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 деоксихолиновой кислотой 1.350 Å), а расстояние между атомами углерода двух различных двойных связей равно 2.460 Å (экспериментальное значение 2.395 Å)].

В нашей работе [25] приведены результаты расчета теплот образования с использованием всех трех параметризаций (MNDO, AM1 и PM3) и обоих типов вариационной волновой функции (АПСЛГ и ССП). 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. Воспроизведение геометрической структуры молекулы циклобутана также является сложной проблемой. Например, в работе [**?**] указывается, что в рамках *ab initio* подхода для правильного описания струк-

туры циклобутана необходимы большие базисные наборы с поляризационными функциями. 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 АПСЛГ позволяет решить проблему воспроизведения торсионного угла в молекуле перекиси водорода неразрешенную в рамках методов SCF-NDDO [**?**].

Четвертый раздел посвящен исследованию возможности описать потенциалы ионизации при помощи локального описания электронной структуры нейтральной молекулы хорошо известно, что электронное строение положительных ионов, образованных из нейтральных молекул, характеризуется делокализацией положительного заряда. Типичный пример – катион CH_4^+, в котором делокализация дырки по всем четырем химическим связям навязана высокой симметрией. Для рассмотрения таких ионов и вертикальных потенциалов ионизации наиболее естественным кажется использование методов, основанных на делокализованном же описании электронной структуры нейтральных молекул. возможно описание ионов, исходящее из локализованного представления электронной структуры соответствующей нейтральной молекулы. В данном разделе мы рассматрим способ вычисления вертикальных потенциалов ионизации для молекул, электронная структура которых описана в рамках приближения АПСЛГ [23, 27].

В рамках метода АПСЛГ естественно конструировать $(N-1)$-электронные состояния иона, удаляя электрон с одной из геминалей, определенных для молекулы, и, сохраненяя вид всех остальных геминалей. Эти состояния даже приближенно не соответствуют волновой функции иона, а могут рассматриваться только как базисные функции в соответствующей схеме КВ. естественно использовать натуральные для

геминали связевые орбитали, которые представляют альтернативный базисный набор ОЭС. Связевые орбитали суть линейные комбинации ГО:

$$\begin{cases} \mathsf{b}_{m\sigma} = x_m \mathsf{l}_{m\sigma} + y_m \mathsf{r}_{m\sigma} \\ \mathsf{a}_{m\sigma} = -y_m \mathsf{l}_{m\sigma} + x_m \mathsf{r}_{m\sigma} \end{cases}; \tag{3.15}$$

они нормированы:

$$x_m^2 + y_m^2 = 1 \tag{3.16}$$

и ортогональны по построению. естественно использовать натуральные для геминали связевые орбитали, которые представляют альтернативный базисный набор ОЭС. Связевые орбитали суть линейные комбинации ГО:

$$\begin{cases} \mathsf{b}_{m\sigma} = x_m \mathsf{l}_{m\sigma} + y_m \mathsf{r}_{m\sigma} \\ \mathsf{a}_{m\sigma} = -y_m \mathsf{l}_{m\sigma} + x_m \mathsf{r}_{m\sigma} \end{cases}; \tag{3.17}$$

они нормированы:

$$x_m^2 + y_m^2 = 1 \tag{3.18}$$

и ортогональны по построению. Коэффициенты $\chi_{c_m}^n$ определяются из решения задачи на собственные значения:

$$H \left|\Psi_{n\sigma}^+\right\rangle = E_n^+ \left|\Psi_{n\sigma}^+\right\rangle. \tag{3.19}$$

Для получения вертикальных потенциалов ионизации удобно заменить в (3.19) гамильтониан на оператор $H - E_0 I$, где E_0 – энергия нейтральной молекулы, что превратит потенциалы ионизации в собственные значения указанного оператора, тогда как собственные векторы по-прежнему будут собственными состояниями катиона. Задача нахождения собственных состояний иона и вертикальных потенциалов ионизации тем самым сводится к диагонализации матрицы размера $2M + K$, где M – число химческих связей, а K – число НП. Описанная процедура была реализована в нашей работе [27]. Сравнение результатов расчетов потенциалов ионизации ряда простейших молекул в рамках приближения APSLG-MINDO/3 с экспериментальными данными, взятыми из работ [?, ?] и расчетами по методу SCF-MINDO/3 с использованием теоремы Купманса показывает, что метод, основанный

на однодетерминантном приближении, и метод, основанный на волновой функции АПСЛГ, с примерно одинаковой точностью воспроизводят экспериментальные данные. Во многих случаях (особенно для малых молекул) эти методы дают очень близкие результаты. Результаты расчетов потенциалов ионизации ряда молекул методами SCF-MNDO, APSLG-MNDO, SCF-AM1, APSLG-AM1, SCF-PM3 и APSLG-PM3 приведены в Табл. 3.4. Из данных этой таблицы видно, что и в случае всех NDDO параметризаций использование ССП и АПСЛГ приближений для волновой функции приводят к схожим оценкам первых вертикальных потенциалов ионизации, приблизительно с одинаковой точностью воспроизводящим экспериментальные значения.

Пятый раздел посвящен анализу общих свойств приближения АПСЛГ.

Как уже было сказано, определение всех ПЭС методов АПСЛГ 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 (3.7) 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, требующий вычислительных ресурсов пропорциональных размеру системы. Однако, этот вклад имеет небольшой коэффициент, особенно 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 [24] почти линейно. Для того, чтобы исследовать зависимость необходимых методу APSLG-MINDO/3 вычислительных ресурсов от размера системы мы провели однотипные расчеты ряда нормальных предельных углеводородов от CH_4 до $C_{20}H_{42}$ методами APSLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3 в одинаковых вычислительных условиях. Рисунок 3.5 представляет зависимость времени расчета электронной структуры молекулы (в секундах) от количества атомов углерода в го-

Таблица 3.1: Первые вертикальные потенциалы ионизации, рассчитанные методами SCF-NDDO и APSLG-NDDO (эВ)

Молекула	Эксп	MNDO SCF	MNDO APSLG	AM1 SCF	AM1 APSLG	PM3 SCF	PM3 APSLG
H_2	15.98	15.75	15.83	14.92	14.83	16.11	15.98
CH_4	14.0	13.87	14.12	13.31	13.34	13.64	13.78
C_2H_6	12.1	12.70	12.65	11.77	11.69	11.97	12.05
C_2H_4	10.51	10.17	10.69	10.55	10.91	10.64	11.13
C_2H_2	11.40	11.01	11.69	11.50	11.99	11.61	12.31
C_3H_8	11.5	12.34	12.17	11.33	11.16	11.51	11.55
изо-C_4H_{10}	11.4	12.12	11.98	11.29	10.94	11.59	11.55
нео-C_5H_{12}	11.3	12.12	11.94	11.53	11.26	12.05	12.01
циклопропан	11.0	11.42	11.33	11.48	11.23	11.77	11.69
циклобутан	11.0	11.80	11.68	10.99	10.87	11.03	11.16
N_2	15.60	14.88	14.99	14.33	14.34	13.80	13.80
NH_3	10.85	11.19	11.40	10.42	10.52	9.69	9.61
CH_3NH_2	9.45	10.56	10.66	9.75	9.69	9.40	9.16
HCN	13.60	13.41	13.92	13.68	13.90	12.60	12.54
CH_3CN	12.21	12.79	13.10	12.46	12.80	12.33	12.51
H_2O	12.62	12.19	12.22	12.46	12.47	12.32	12.36
CH_3OH	10.96	11.41	11.23	11.14	11.09	11.14	11.14
$(CH_3)_2O$	10.04	11.04	10.50	10.62	10.24	10.69	10.44
CH_2O	10.88	11.04	10.70	10.78	10.60	10.63	10.46
F_2	15.83	15.25	15.28	14.28	14.38	15.35	15.47
HF	16.03	14.82	14.84	14.09	14.09	16.14	16.20
CH_3F	13.31	13.04	12.96	12.09	12.04	12.92	13.07
C_2H_5F	12.43	12.61	12.46	11.57	11.46	12.07	12.14
F_2O	13.26	13.52	13.64	12.90	13.13	13.47	13.73

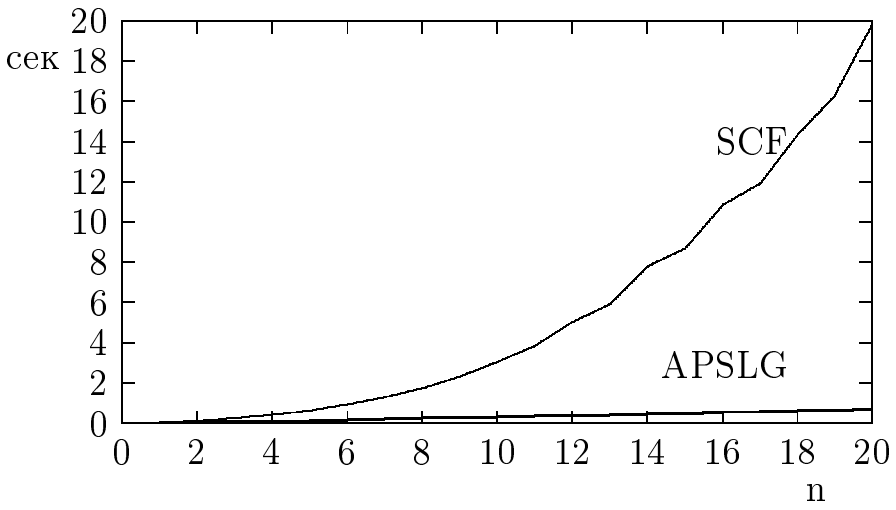


Рис. 3.1: Зависимость времени расчета (сек.) гомологов метана методами SCF- и APSLG-MINDO/3 от числа атомов углерода в цепи (n).

мологе для обоих методов. Как можно видеть, зависимость времени расчета от размера системы кубическая в случае одноэлектронного приближения, и практически линейная для геминального подхода. Метод APSLG-MINDO/3 оказывается быстрее метода SCF-MINDO/3 уже для простейших углеводородов, а в случае нормального углеводорода $C_{20}H_{42}$, при полуэмпирическом расчете которого используется 122 базисные функции, расхождение во времени расчета для двух методов уже превышает 30-кратное в пользу АПСЛГ.

Еще более важной является возможность строгого (т.е. основанного на вариационной процедуре для полной энергии) описания системы с использованием традиционных понятий "химическая связь", "гибридизация" и других им подобных. Таблица 3.5 иллюстрирует порядки, ковалентности и полярности связей в некоторых простейших органических соединениях. Для всех рассмотренных соединений и всех имеющихся в них связей ковалентный вклад $\mathcal{C}_m^2$ преобладает над ионным $\mathcal{I}_m^2$. Даже существенные изменения в полярности связей (λ_m) мало сказываются на соотношении ионной и ковалентной компонент. Значения полярностей связей, в свою очередь, качественно соответствуют обычным представлениям об электроотрицательностях различных атомов.

Таблица 3.2: Характеристики типичных связей, рассчитанные методом APSLG-MINDO/3

Молекула	**Связь**	**Порядок**	**Ков-ть**	**Пол-ть**
H_2	HH	0.991	0.566	0.000
CH_4	CH	0.982	0.585	0.157
C_2H_6	CC	0.985	0.588	0.000
C_2H_4	σCC	0.990	0.571	0.000
C_2H_4	πCC	0.945	0.663	0.000
C_2H_2	σCC	0.993	0.559	0.000
C_2H_2	πCC	0.971	0.619	0.000
NH_3	NH	0.982	0.590	0.102
N_2H_4	NN	0.956	0.647	0.000
CH_3NH_2	NC	0.977	0.606	-0.005
N_2	σNN	0.986	0.584	0.000
N_2	πNN	0.951	0.654	0.000
HCN	σNC	0.989	0.566	-0.138
HCN	πNC	0.965	0.627	0.141
H_2O	OH	0.960	0.537	0.524
CH_3OH	OC	0.966	0.577	0.413
CH_2O	σOC	0.984	0.574	0.193
CH_2O	πOC	0.919	0.572	0.690

Важной особенностью предложенного семейства методов является предоставляемая им возможность определить степень гибридизации (форму) каждой ГО и ее направление на основе вариационного принципа для энергии. Так, молекула метана, как и следовало ожидать, и при вариационном определении сохраняет sp^3-гибридизацию. Несмотря на то, что амплитуды разложения геминалей связей X−H в молекулах аммиака и метана (X=C, N) достаточно близки, наличие НП в молекуле аммиака приводит к существенным отклонениям ГО в этой молекуле от sp^3-формы, характерной для CH_4. Как и в молекуле HF, повышается p-характер для ГО, участвующих в химических связях, в то время как НП имеет больший s-вес. В молекуле циклопропана ГО связи C-C имеют $sp^{3.38}$-гибридизацию, а ГО связи C-H – $sp^{2.68}$-гибридизацию. Направления ГО связей C-C не совпадают с направлениями самих связей. Отклонение по данным расчета методом APSLG-MINDO/3 составляет 22°, что находится в изумительном согласии с данными классических расчетов [?]. Проведенное рассмотрение позволяет утверждать, что в рамках использованных приближения к волновой функции системы и модельного гамильтониана, индуктивный эффект связан в большей степени не с изменением полярности связей, а главным образом с изменением формы ГО, т.е. относительных вкладов s- и p-орбиталей в ГО, участвующую в образовании химической связи.

Глава 4. Квантовохимический вывод молекулярной механики. Дедуктивная молекулярная механика.

В этой главе представлен подробный анализ причин наблюдаемой в численном эксперименте трансферабельности матричных элементов плотности в базисе ГО и ее использования для конструирования механистических моделей ППЭ органических молекул – дедуктивной молекулярной механики (ДММ). Потребность в таком выводе прагматически связана с тем, что при построении гибридных QM/MM схем остается открытым вопрос о виде ОЭС пограничных атомов. Основная трудность состоит в том, что стандартные методы ММ сами не

имеют какого-либо последовательного обоснования, устанавливающего их связь с квантовомеханической моделью электронной структуры молекул.

В первом разделе мы анализируем причины трансферабельности матричных элементов плотности. В приближении АПСЛГ нахождение этих элементов [22] подразумевает конструирование эффективных 3×3 гамильтонианов (3.12) для каждой геминали с их последующей диагонализацией для нахождения амплитуд. Однако необходимые ПЭС могут быть непосредственно выражены через матричные элементы эффективных гамильтонианов. Действительно, задача на собственные значения (3.12) зависит только от двух независимых параметров, определяющих в конечном итоге ответ в двумерном же многообразии нормированных амплитуд геминалей. Эти независимые параметры имеют естественную физическую интерпретацию так как характеризуют два аспекта поведения двухцентровой связи: параметр корреляции (или ионности/ковалентности) ζ_m и параметр полярности μ_m, соответственно:

$$\begin{gathered}\zeta_m = 4\beta^{R_m L_m}_{r_m l_m}/\Delta\gamma_m, \\ \mu_m = \frac{\epsilon^L_m - \epsilon^R_m}{\Delta\gamma_m \Gamma(\zeta_m)}, \\ \Gamma(\zeta_m) = \sqrt{1+\zeta_m^2}.\end{gathered} \tag{4.1}$$

$$\Gamma^{tt'}_m = \frac{1}{4}\left(1 - tt'\frac{1}{\Gamma(\zeta_m)}\right),\ P^{tt}_m = \frac{1}{2},\ P^{rl}_m = \frac{\zeta_m}{2\Gamma(\zeta_m)}. \tag{4.2}$$

$$\Gamma^{tt'}_{0m} = \frac{1}{4}\left(1 - tt'\frac{1}{\zeta_m}\right),\ P^{rl}_{0m} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{2\zeta_m^2}\right). \tag{4.3}$$

Учет поправок до второго порядка по μ_m приводит к модификации матричных элементов плотности [26]:

$$\begin{gathered}\Gamma^{rl}_m = \Gamma^{rl}_{m0}\left[1 + \mu_m^2 \tfrac{(2\Gamma(\zeta_m)+1)(1-\Gamma(\zeta_m))}{2(\Gamma(\zeta_m)+1)^2}\right], \\ P^{tt}_m = P^{tt}_{m0}\left[1 + t\mu_m \tfrac{\Gamma(\zeta_m)-1}{\Gamma(\zeta_m)+1}\right], \\ P^{rl}_m = P^{rl}_{m0}\left[1 + \mu_m^2 \tfrac{2\Gamma(\zeta_m)+1-\Gamma^2(\zeta_m)}{2(\Gamma(\zeta_m)+1)^2}\right],\end{gathered} \tag{4.4}$$

элементы матриц плотности, специфичные для связей и атомов, отли-

чаются от трансферабельных малыми поправками:

$$\begin{gathered}\Gamma_m^{tt'} = \frac{1}{4} + \delta\Gamma_m^{tt'},\ P_m^{tt'} = \frac{1}{2} + \delta P_m^{tt} \\ \delta P_m^{tt} = \frac{t_m\mu_m}{2}; \delta P_m^{rl} = -\frac{\mu_m^2}{4} - \frac{1}{4\zeta_m^2}; \\ \delta\Gamma_m^{tt} = \frac{t_m\mu_m}{2} - \frac{1}{4\zeta_m}; \delta\Gamma_m^{rl} = -\frac{\mu_m^2}{2} + \frac{1}{4\zeta_m}.\end{gathered} \tag{4.5}$$

Параметры $\vec{\omega}_l^A, \vec{\omega}_b^A$, определяющие набор допустимых матриц $h(A)$, составляют подмножество ПЭС метода APSLG-MINDO/3, которое можно назвать гибридизационным. что каждую систему ГО, заданную матрицей h', близкую к исходной системе ГО, заданной матрицей h, можно получить из последней умножением (для определенности слева) на $SO(4)$ матрицу $H(= h'h^{-1})$ близкую к единичной I:

$$\begin{gathered}H = I + \delta^{(1)}H + \delta^{(2)}H, \\ h' = Hh \approx h + \delta^{(1)}h + \delta^{(2)}h, \\ \delta^{(1)}h = \delta^{(1)}Hh,\ \delta^{(2)}h = \delta^{(2)}Hh,\end{gathered} \tag{4.6}$$

Как показано в нашей работе [30], для произвольной ГО в кватернионном представлении (**??**) поправка первого порядка при вариации троек якобиевых углов $\delta\vec{\omega}_l$ и $\delta\vec{\omega}_b$ приобретает особенно простой вид:

$$\begin{gathered}\delta^{(1)}s = -(\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}), \\ \delta^{(1)}\vec{v} = s\delta\vec{\omega}_b + \delta\vec{\omega}_l \times \vec{v}.\end{gathered} \tag{4.7}$$

Это позволяет *визуализировать* систему ГО на каждом атоме при помощи векторных частей соответствующих кватернионов $\vec{v}_m$ для каждого атома. Формально это отвечает действию проекционного оператора:

$$I - |s\rangle\langle s|, \tag{4.8}$$

отсекающего скалярные части всех ГО $(s_m, \vec{v}_m)$. Результат его действия представляет собой *гибридизационный тетраэдр*, если векторные части кватернионов считать исходящими из общего центра, совпадающего с положением ядра атома. Представление молекулярной энергии (3.5), вытекающее из приближения АПСЛГ для волновой функции, допускает ряд механистических моделей, которые в некотором

смысле могут рассматриваться как "истинные" или "дедуктивные" формы ММ. Исследования, представленные в главе 3 показали, что подходящим кандидатом на роль более общей и точной теории при конструировании гибридных методов является полуэмпирическая КХ в приближении АПСЛГ. Причиной тому ее локальный характер и возвращение ее на новом уровне к ключевым понятиям "связи", "неподеленной пары", "гибридизации", исчезнувшим из КХ, основанной на приближении ССП. Из этих понятий, понятие "связи" является основным для ММ, но остальные два выглядят в рамках ММ крайне неуклюже.

Простейшая механистическая модель ППЭ, следующая из приближенного выражения (3.5) для энергии – это FAFO модель. Этот способ рассмотрения предполагает, что амплитуды геминалей (и соответствующие им ПЭС) фиксируются при их трансферабельных значениях (**??**). Это очевидно отвечает упрощенной ситуации, когда все связи в системе в буквальном смысле слова "одинарные". В рамках FO приближения веса их s- и p-компонент ГО на каждом тяжелом атоме фиксированы. Тем самым оказываются зафиксированы формы гибридизационных тетраэдров. Сделать это можно многими способами, каждый из которых приводит к отдельной реализации модели FAFO. После этого единственная неисчезающая функциональная зависимость в выражении (3.5) помимо зависимости от геометрии молекулы – это зависимость резонансного вклада в энергию от ориентации ГО на связанных атомах. Резонансный интеграл (**??**) m-той связи в кватернионных обозначениях (**??**) принимает вид:

$$\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m} = \left(s_m^{R_m}, \vec{v}_m^{R_m}\right) B^{R_m L_m} \begin{pmatrix} s_m^{L_m} \\ \vec{v}_m^{L_m} \end{pmatrix} \tag{4.9}$$

где 4×4 матрица резонансных интегралов между АО связанных атомов в ДСК переписана так, чтобы отражать структуру кватернионного

представления ГО, включающего скалярную и векторную части:

$$B^{R_m L_m} = \begin{pmatrix} \beta_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} & \beta_{\sigma\zeta}^{R_m L_m} \vec{e}_{R_m L_m} \\ & \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m} \mathcal{I} + \\ \beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} \left(\vec{e}_{R_m L_m}\right)^{\dagger} & + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m}\right) \vec{e}_{R_m L_m} \otimes \vec{e}_{R_m L_m} \end{pmatrix} \tag{4.10}$$

Умножая согласно (**??**) внутрисвязевые резонансные интегралы на учетверенные трансферабельные порядки связи $P_{0m}^{rl} = \frac{1}{2}$ (**??**), мы получаем резонансную энергию – единственный нетривиальный вклад в энергию на данном (FAFO) уровне приближения. Его можно представить как сумму парных взаимодействий гибридизационных тетраэдров, которые в свой черед зависят от расстояний между центрами тетраэдров, их взаимной ориентации и ориентации по отношению к оси соединяющей их центры (ядра). Таким образом, вклад в энергию молекулярной системы, имеющий наименьшие шансы на классическую интерпретацию, уже при весьма необременительных предположениях (которые, как будет показано в дальнейшем, могут быть еще больше ослаблены) может быть представлен механистической моделью взаимодействующих жестких тетраэдров.

Условия локального равновесия гибридизационных тетраэдров и моменты квазисил В рамках FAFO модели условие равновесия ГО сводится к таковому для их ориентации. Из-за того, что переменные суть углы, набор соответствующих производных по компонентам вектора $\vec{\omega}_l^A$ может рассматриваться как вектор момента (квази)сил

$$\vec{K}_A = \sum_m \delta_{AR_m} \vec{K}_m^{R_m L_m},$$

где каждая, образованная атомом связь дает вклад общий момент квазисил:

$$\begin{gathered} \vec{K}_m^{R_m L_m} = -4 P_{0m}^{rl} \{ [\beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m} + \\ + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m}\right) (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m})] \vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} + \\ + \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m} \vec{v}_m^{L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} \}. \end{gathered} \tag{4.11}$$

условия равновесия по отношению к ориентации всех гибридизационных тетраэдров в молекуле:

$$\forall A,\ \vec{K}_A = 0. \tag{4.12}$$

Формально они совпадают с условиями равновесия системы твердых тел [**?**], что еще раз подчеркивает механическую аналогию модели FAFO. момент квазисил появляется, если ГО связи не коллинеарны с ее осью, и стремится направить все три вектора одинаково. Как и следовало ожидать, резонансная энергия отвечает за общеизвестную тенденцию располагать атомы, связанные с данным, по направлениям его ГО. Это правило, однако, действует лишь как тенденция, поскольку сами условия равновесия (4.12) не требуют обращения в нуль отдельных связевых вкладов в момент квазисил, а только их суммы. В результате в реальных положениях равновесия всегда (за исключением высокосимметричных случаев) имеется некоторая расстройка между направлениями связей и соответствующих ГО.

Энергия либраций гибридизационных тетраэдров. Выражение для энергии (3.5) может быть разложено до второго порядка вблизи равновесия (4.12) по малым вариациям углов $\delta\vec{\omega}_l^A$. Они описывают изменение энергии в том случае, когда гибридизационный тетраэдр данного атома слегка вращается (совершает либрации) .

В силу приближения FAFO при либрациях гибридизационных тетраэдров меняется только резонансная энергия. Диагональный по индексу атома блок матрицы вторых производных энергии имеет вид:

$$\begin{gathered}\delta^{(2)}_{\omega_l\omega_l} E = 4P_0^{rl}\left(\delta\vec{\omega}_l^{R_m}\left|\mathcal{G}_{ll}^{R_mR_m}\right|\delta\vec{\omega}_l^{R_m}\right), \\ \mathcal{G}_{ll}^{R_mR_m} = \tfrac{4}{\sqrt{3}}\left(\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m} s_m^{L_m} - \beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m}\sqrt{1-\left(s_m^{L_m}\right)^2}\right)\mathcal{I}.\end{gathered} \tag{4.13}$$

В этом случае поправка к энергии представляет собой квадратичную форму, диагональную в базисе $\delta\vec{\omega}_l^{R_m}$ с трижды вырожденным собственным значением. Недиагональные блоки описывают взаимодействие

либраций соседних тетраэдров, относящихся к связанным атомам:

$$\begin{gathered}\delta^{(2)}_{\omega_l\omega_l}E = 4P^{rl}_{0m}\left(\delta\vec{\omega}_l^{R_m}\left|\mathcal{G}_{ll}^{R_mL_m}\right|\delta\vec{\omega}_l^{L_m}\right), \text{где}\\ \mathcal{G}_{ll}^{R_mL_m} = \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\left((\vec{v}_m^{R_m}\otimes\vec{v}_m^{L_m}) - (\vec{v}_m^{R_m},\vec{v}_m^{L_m})\mathcal{I}\right) + \\ + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)(\vec{v}_m^{R_m}\times\vec{e}_{R_mL_m})\otimes(\vec{v}_m^{L_m}\times\vec{e}_{R_mL_m}).\end{gathered} \tag{4.14}$$

При использовании параметризации MINDO/3 из АПСЛГ расчета на равновесной геометрии молекулы определяем величину диагонального матричного элемента (4.13) в метане: 17.19 эВ/рад^2. Для молекулы неопентана в этих же условиях диагональная силовая константа либрации составляет 21.15 эВ/рад^2, тогда как коэффициент при внедиагональном 3×3 матричном блоке (4.14) , отвечающем за взаимодействие либраций гибридизационных тетраэдров соседних атомов углерода, составляет всего 2.02 эВ/рад^2, так что гибридизационные тетраэдры совершают свои либрации практически независимо.

Дедуктивная механистическая модель ППЭ, предложенная в предыдущем разделе использует представление о жестких гибридизационных тетраэдрах. В рамках такого подхода возможны только изменения ориентации гибридизационных тетраэдров каждого тяжелого атома. Существует, однако, и более гибкая механистическая модель ППЭ, в которой атомы моделируются деформируемыми гибридизационными тетраэдрами. В этом случае условия равновесия:

$$\vec{N}^A = \nabla_{\vec{\omega}_b^A}E = \vec{K}^A = \nabla_{\vec{\omega}_l^A}E = 0; \forall A,$$

где моменты квазисил определены ранее, а момент псевдосил (деформирующий момент) $\vec{N}^A$ имеет вид:

$$\begin{gathered}\vec{N}^A = -4\sum_{m\in A}P^{rl}_{0m}\{\beta_{\sigma\sigma}^{R_mL_m}\vec{v}_m^{R_m}s_m^{L_m} + \beta_{\sigma\zeta}^{R_mL_m}\vec{v}_m^{R_m}(\vec{v}_m^{L_m},\vec{e}_{R_mL_m}) - \\ -\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}s_m^{R_m}s_m^{L_m}\vec{e}_{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}s_m^{R_m}\vec{v}_m^{L_m} - \\ -\left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)s_m^{R_m}(\vec{v}_m^{L_m},\vec{e}_{R_mL_m})\vec{e}_{R_mL_m}\}.\end{gathered} \tag{4.15}$$

Хотя условия равновесия (4.15) довольно громоздки, для симметричных случаев их можно разрешить и получить ожидаемый ответ: атом углерода в симметричном тетраэдрическом окружении принимает sp^3

гибридизацию с ГО коллинеарными связям. Для sp^3 атома углерода в тетраэдрическом симметричном окружении поправка к резонансной энергии оказывается диагональной квадратичной формой относительно малых как квази- так и псевдовращений с трижды вырожденными собственными значениями [25, 26, 29]:

$$\delta^{(2)}_{\omega\omega}E = 4P^{rl}_{0m}\left(\left(\delta\vec{\omega}^{R_m}_b\left|\mathcal{G}^{R_mR_m}_{bb}\right|\delta\vec{\omega}^{R_m}_b\right)+\left(\delta\vec{\omega}^{R_m}_l\left|\mathcal{G}^{R_mR_m}_{ll}\right|\delta\vec{\omega}^{R_m}_l\right)\right), \text{где}$$
$$\mathcal{G}^{R_mR_m}_{bb} = 2\left[\left(\beta^{R_mL_m}_{\sigma\sigma}+\tfrac{1}{\sqrt{3}}\beta^{R_mL_m}_{\zeta\sigma}\right)s^{L_m}_m-\left(\beta^{R_mL_m}_{\sigma\zeta}+\tfrac{1}{\sqrt{3}}\beta^{R_mL_m}_{\zeta\zeta}\right)\sqrt{1-\left(s^{L_m}_m\right)^2}\right], \tag{4.16}$$

Для sp^3 атома углерода в тетраэдрическом симметричном окружении поправка к резонансной энергии оказывается диагональной квадратичной формой относительно малых как квази- так и псевдовращений с трижды вырожденными собственными значениями [25, 26, 29]:

$$\delta^{(2)}_{\omega^{R_m}\omega^{R_m}}E = 4P^{rl}\left(\delta\vec{\omega}^{R_m}\left|G^{R_mL_m}\right|\delta\vec{\omega}^{L_m}\right); G^{R_mL_m} = \begin{pmatrix}\mathcal{G}^{R_mL_m}_{bb} & \mathcal{G}^{R_mL_m}_{bl}\\ \mathcal{G}^{R_mL_m}_{lb} & \mathcal{G}^{R_mL_m}_{ll}\end{pmatrix}$$

Аналогичные выражения для произвольной гибридизации можно получить при помощи формул работы [30].

Механистическая модель ППЭ наиболее близкая к исходной КХ (APSLG-MINDO/3) процедуре и с хорошей точностью совпадающая с ней [28] это конечно же такая в которой ПЭС обоих классов подстраиваются под изменения друг друга и под изменения геометрии и других параметров молекулярного гамильтониана.

$$\begin{gathered}E_A = E^{(0)}+E' = E_1+E_2+E_3, \text{ где } E_i = E^{(0)}_i+E'_i, \text{ и}\\ E^{(0)}_1 = \sum_{t_m\in A}U^t_m, E'_1 = 2\sum_{t_m\in A}U^t_m\delta P^{tt}_m,\\ E^{(0)}_2 = \tfrac{1}{4}\sum_{t_m\in A}(t_mt_m\mid t_mt_m)^{T_m}, E'_2 = \sum_{t_m\in A}(t_mt_m\mid t_mt_m)^{T_m}\delta\Gamma^{tt}_m,\\ E^{(0)}_3 = \tfrac{1}{4}\sum_{k\neq m}\sum_{tt'}g^{T_k}_{t_kt'_m}, E'_3 = \sum_{k\neq m}\sum_{tt'}g^{T_k}_{t_kt'_m}\left(\delta P^{tt}_k+\delta P^{t't'}_m\right),\end{gathered} \tag{4.17}$$

Зависимость одноцентровой энергии (4.17) от гибридизации входит в теорию через матричные элементы (3.11) гамильтониана в базисе ГО. Производные величин E'_i по углам $\vec{\omega}_b$, $\vec{\omega}_l$, вычисленные в точках, отвечающих вариационным оценкам форм и ориентаций гибридизационных тетраэдров, полученным в рамках модели FATO, дают моменты

квази- и псевдосил действующие на них. Они должны быть уравновешены за счет изменения формы и ориентации последних.

$$\vec{K}_i' = 0.$$

Для моментов *псевдо*сил мы получаем:

$$\begin{aligned}
\vec{N}_1' &= -4(U_s - U_p) \sum_{t_m \in A} \delta P_m^{tt} s_m \vec{v}_m, \\
\vec{N}_2' &= -2 \sum_{t_m \in A} \delta \Gamma_m^{tt} (C_2 + 2C_3 s_m^2) s_m \vec{v}_m, \\
\vec{N}_3' &= -2 \sum_{k \neq m} \sum_{tt'} \left(C_5 (s_m \vec{v}_m + s_k \vec{v}_k) + C_3 s_m s_k (s_k \vec{v}_m + s_m \vec{v}_k) \right) \left(\delta P_k^{tt} + \delta P_m^{t't'} \right).
\end{aligned} \tag{4.18}$$

При малом приращении $\delta\vec{\omega}_b$ углов псевдовращения межгибридные углы изменятся согласно:

$$\begin{aligned}
\delta\theta_{1m} &= -\tfrac{1}{4\sqrt{2}} \tfrac{U_s - U_p}{\mathcal{G}_{bb}^{RR}} \delta P_1^{rr} \ \forall m \neq 1 \\
\delta\theta_{mm'} &= -\delta\theta_{1m} \ \forall m m' \neq 1
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Расчет молекулы CH_3F дает для геминали связи C-F значение δP_1^{rr} равное -0.13. С использованием приведенной выше оценки $\mathcal{G}_{bb}^{RR}$ (4.16) для молекулы метана получаем $\delta\theta_{1m} \approx -4^\circ$, что находится в замечательном согласии с результатом полного расчета методом APSLG-MINDO/3. Из формул (4.19) видно, что малое увеличение электронной плотности на одной из ГО приводит к увеличению угла между ней и другими ГО. Хотя это заключение и находится в полном согласии с "правилами" Найхольма-Гиллеспи, истинная причина этого явления не имеет ничего общего с кулоновским отталкиванием электронных пар, а состоит в том, что спровоцированное изменением заселенности ГО изменение веса s-АО в ней, приводит в силу условий ортонормировки ГО к изменению углов между ними. Условие же ортонормированности имеет место безотносительно к каким бы то ни было кулоновским взаимодействиям. В предыдущем разделе мы изучили ряд приближений, позволяющих представить вычисление молекулярного потенциала (или, что тоже самое – ППЭ) в рамках механистической модели. Отличие от стандартной ММ, которое позволяет квалифицировать ее как дедуктивную ММ (ДММ) состоит в том, что

все элементы конструкции имеют четкие соответствия в базовом КХ описании электронной структуры молекулы в отличие от стандартной ММ, для которой вид используемых силовых полей никак не обоснован. ДММ оперирует понятиями, которые отличаются от понятий присущих стандартной ММ. В рамках ДММ атомы представлены не точечными массами, взаимодействующими по гармоническому закону ("шариками на пружинках"), а более сложными объектами – гибридизационными тетраэдрами (жесткими или гибкими – в зависимости от приближения), взаимодействующими либо по достаточно сложному закону (4.9), выражающим энергию как функцию от геометрии молекулы, а также форм и ориентаций гибридизационных тетраэдров, или в соответствии с вытекающими из него гармоническими взаимодействиями (4.16) и (??) тех же объектов.

Исследуем теперь подробнее вопрос о соотношении между ДММ и стандартной ММ. Основная идея ММ [?] состоит в попытке непосредственной параметризации ППЭ молекулы как суммы связевых вкладов и взаимодействия несвязанных атомов:

$$E_{MM} = E_b + E_{ang} + E_{tors} + E_{nb} + E_{imp} + E_{rep}. \qquad (4.20)$$

в области молекулярных геометрий, где следовало бы ожидать применимости стандартной ММ, избыточные с ее точки зрения угловые переменные ДММ могут быть исключены из рассмотрения с использованием соотношений линейного отклика, где в качестве малых возмущений выступают изменения ядерных координат. Тем самым удается до некоторой степени обосновать как формы силовых полей (??) - (??) стандартной ММ, так и получить независимые КХ оценки их параметров (силовых констант, предпочтительных длин связей и валентных углов).

$$\begin{aligned} E = E_0 + \tfrac{1}{2}\left(x - x_0 \left|\nabla_x \nabla_x E\right| x - x_0\right) + \\ + \left(x - x_0 \left|\nabla_x \nabla_q E\right| q - q_0\right) + \\ + \left(q - q_0 \left|\nabla_q \nabla_x E\right| x - x_0\right) + \\ + \tfrac{1}{2}\left(q - q_0 \left|\nabla_q \nabla_q E\right| q - q_0\right) \end{aligned}$$

$$E = E_0 + \tfrac{1}{2}\left(q - q_0 \left|\nabla_q \nabla_q E\right| q - q_0\right) - \\ -\tfrac{1}{2}\left(q - q_0 \left|\nabla_q \nabla_x E \left(\nabla_x \nabla_x E\right)^{-1} \nabla_x \nabla_q E\right| q - q_0\right). \tag{4.21}$$

Трансферабельность этих ПЭС позволяет надеяться также и на трансферабельность локальных (связевых) инкрементов энергии (3.5) – т.е. силовых полей (**??**) и их параметров.

Исходя из общего АПСЛГ выражения для энергии (3.5), равновесную длину связи можно оценить если приравнять нулю первую производную связевой энергии. Если ограничиться случаем неполярной связи (4.2), (4.3), вклады, содержащие производные матричных элементов плотности, точно компенсируют друг-друга и для опрежеления положения минимума r_{0m} энергии связи мы получаем уравнение:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = Z_{R_m} Z_{L_m} \frac{\partial D_{R_m L_m}}{\partial q} - 2\frac{\zeta_m}{\Gamma(\zeta_m)} \frac{\partial \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial q} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\Gamma(\zeta_m)}\right) \frac{\partial \gamma_{R_m L_m}}{\partial q} = 0. \tag{4.22}$$

Те же соображения можно применить при оценке констант упругости и вычислить вторые производные энергии по длине связи в точке равновесия. В приближении FA получаем:

$$k_{R_m L_m} = \left(Z_{R_m} Z_{L_m} \frac{d^2 D_{R_m L_m}}{d r_{R_m L_m}^2} - 2\frac{\partial^2 \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial r_{R_m L_m}^2} - \frac{1}{2}\frac{d^2 \gamma_{R_m L_m}}{d r_{R_m L_m}^2} \right)_{r^0_{R_m L_m}}. \tag{4.23}$$

$$k_{HCH} = \beta_{\zeta\sigma}^{CH} \{ P_m^{rl}(\vec{v}_m, \vec{e}_m) + P_{m'}^{rl}(\vec{v}_{m'}, \vec{e}_{m'}) \}, \tag{4.24}$$

Здесь же заметим, что оценки (4.22) и (4.23) по построению обладают известными из опыта стандартной ММ характеристиками трансферабельности и чувствительности к особенностям окружения одновременно. Так, равновесные длины связей и силовые константы являются специфичными для данной пары атомов в силу того, что в определение входят характерные для этих атомов параметры молекулярного гамильтониана. Можно ожидать и зависимости этих же характеристик от гибридизации участвующих атомов (влияющей на $\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}$). Таким образом, формы гибридизационных тетраэдров, сопоставляемые типам атомов стандартной ММ, также влияют на предпочтительные

значения длин связей, оцениваемые на основе более общей ДММ картины. В рамках стандартной ММ предполагается, что специальное деформационное силовое поле (??) отвечает за поддержание характерных значений углов $\chi_{0mm'}$ между направлениями связей, образованных данным атомом. Предпочтительные значения углов рассматриваются как независимые параметры. Также и параметры $K_{mm'}$, описывающие рост энергии при отклонении углов от предпочтительных значений рассматриваются как независимые.

В настоящем разделе мы рассмотрим связь между структурой гибридизационного многообразия атома углерода и деформационным потенциалом этого атома в стандартной ММ. Подстановка этого соотношения в разложение (??) приводит к выражению для константы деформационного силового поля:

$$K_{HCH} = \beta_{\zeta\sigma}^{CH}\{P_m^{rl}(\vec{v}_m, \vec{e}_m) + P_{m'}^{rl}(\vec{v}_{m'}, \vec{e}_{m'})\} = \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_{\zeta\sigma}^{CH}, \qquad (4.25)$$

в приближении FO. Углы при этом выражены в радианах. Это выражение примечательно тем, что показывает, что по крайней мере в рамках FO приближения отсуствуют вклады в деформационную энергию, которые можно было бы приписать каким бы то ни было межсвязевым взаимодействиям. Деформационное силовое поле возникает просто как сумма отдельных энергий, квадратичных по углам расстройки между направлениями ГО и соответствующих химических связей.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r_{CH_m}\partial r_{CH_{m'}}} = \frac{1}{2\sqrt{3}}P^{rl}\frac{(\sqrt{3}\gamma_{\sigma\sigma}^{CH} - \gamma_{\zeta\sigma}^{CH})^2}{\sqrt{3}\beta_{\sigma\sigma}^{CH} + \beta_{\zeta\sigma}^{CH}} \qquad (4.26)$$

Сводка результатов оценок параметров стандартной ММ при помощи концепций ДММ приведена в таблице 4.1. Можно видеть, что согласие вполне приемлемое.

Глава 5. Приближение АПСЛГ и гибридные методы.

В этой главе разработанное ранее полуэмпирическое приближение АПСЛГ и результаты, проведенного в главе 4 анализа его свойств применено к описанию межподсистемной границы при гибридном описании сложных молекулярных систем. Конструирование этой границы содержит

r_0 Å	K_0 mdyn/Å	K_0 (HCH) mdyn/deg
FA: 1.069	8.30	0.509
TA_{symm}: 1.078	7.77	
TA_{pert}: 1.096	7.17	
	Exp:	
	Burkert Allinger: 4.5 ÷ 4.7	CFF: 0.549
	Ельяшевич : 5.31	Бойд: 0.508
	Pearson : 7.90	Ельяшевич : 0.493
	K_{off}	
	TA_{symm}: 0.120	

два аспекта. Во-первых, необходимо установить вид ОЭС, центрированных на пограничных атомах. Проблема здесь заключается в том, что эти ОЭС должны принадлежать разным подсистемам сложной системы, а в случае применения ММ описания, те из ОЭС, которые формально относятся к классически описанной области не должны появляться в расчете. В тоже время форма ГО, принажлежащих граничным атомам реагирует на изменения положения их соседей по классической области. С другой стороны изменение электронных плотностей на тех ГО пограничных атомов, которые принадлежат квантовой области воздействует на атомы в классической области.

Эффекты обоих упомянутых типов рассмотрены в данной главе с использовнием техники линейного отклика для форм и ориентаций ГО, развитой в главе 4. Это позволяет однозначно (в рамках принятых приближений) определить ГО и геометрию в пограничной области сложной системы. После этого, когда все ОЭС сложной системы определены, можно обратиться к применеию техники 3-й главы и построить ЭГЭ РЦ при условии, что инертная среда описана волновой функцией приближения АПСЛГ. В настоящей главе мы применим ре-

зультаты глав 3 и 4 для того, чтобы конкретизировать теорию гибридных методов, сформулированную в главе 1, для случая собственно QM/MM методов. В соответствии с общей теорией конструирование гибридного метода включает в себя три задачи: (1) нахождение базиса ОЭС, относящихся к R- и M-системам сложной системы, (2) нахождение ЭГЭ R-системы, (3) нахождение взаимодействия (сшивки) между так определенными подсистемами. Для решения этих задач мы предположим, что (i) полный базис АО сложной системы преобразован к базису строго локальных ГО (3.7) и уже эти ОЭС распределены между R- и M-системами. В этом базисе (полуэмпирический) гамильтониан системы определен величинами (3.11) и (**??**) - (**??**). Далее (ii) мы предположим, что волновая функция основного состояния M-системы $\Phi_0^M(q)$ (1.1) имеет вид АПСЛГ (3.1). Тогда можно считать, что ММ-описание M-системы возникает как результат применения приближений главы 4 к волновой функции ее электронов. Здесь возможны два варианта: можно считать, что путь, предложенный в главе 4, проходится до конца, т.е. описание M-системы сводится к стандартной ММ. Это приводит к определенным концептуальным трудностям с учетом того, что стандартное ММ описание не предполагает наличия каких бы то ни было ОЭС, и мы вновь оказываемся вынужденными нагружать информацию об электронной структуре пограничных атомов на неприспособленное для этого понятие "атома молекулярной механики". Более продуктивным представляется подход при котором в качестве механистческой модели ППЭ M-системы рассматривается какой-либо из вариантов ДММ. В этом случае мы можем воспользоватся предложенным в главе 4 понятием гибридизационного тетраэдра, имеющего все необходимые для описания электронной структуры аттрибуты. Проблема вида ОЭС (ГО) теперь остается нетривиальной только в случае пограничных атомов. Для тех атомов, все ГО которых относятся к R-системе любое унитарное преобразование (в том числе и обратное – к исходному базису АО) не изменяет ответа. Для тех атомов, которые целиком лежат в M-системе, ГО определены условиями равнове-

сия гибридизационных тетраэдров (4.12) или (4.15) – в зависимости от принятой версии ДММ. Для пограничных атомов вид ГО также должен определяться на основе вариационного принципа для полной энергии. В этом случае ГО R-системы, центрированные на пограничном атоме, подстраивают свою форму и/или ориентацию под изменения положений атомов ММ области, непосредственно связанных с пограничными атомами. Теория линейного отклика для ГО, развитая в главе 4, позволяет оценить форму и ориентацию ГО пограничных атомов. При изменении формы ГО R-системы их энергетические параметры (3.11) и (**??**) изменяются, следуя изменениям геометрии ММ части системы, поскольку последние приводят к изменениям относительных весов s- и p-АО. Мы получим явные формулы, описывающие изменение формы ГО и индуцированную им перенормировку КХ параметров пограничных атомов. Рассмотрим пограничный sp^3 атом углерода, предоставляющий в R-систему одну из своих ГО. Для связей этого атома, направленных внутрь M-системы, мы предполагаем FATO тип описания (глава 4), что позволяет зафиксировать значения соответствующих элементов одно- и двухэлектронных матриц плотности при их трансферабельных значениях. Элементы одно- и двухэлектронных матриц плотности для ГО, отнесенной к R-системе, вычисляются в соответствии с принятой КХ процедурой, приводя таким образом к приближению TA типа. возмущение одноцентровой энергии пограничного атома в соответствии с (4.17) примет вид:

$$E_1' = 2U_1^r \delta P_1^{rr} + (r_1 r_1 \mid r_1 r_1)^{R_1} \delta\Gamma_1^{rr} + \delta P_1^{rr} \sum_{k\neq 1} g_{t_k r_1}^{R_1}. \qquad (5.1)$$

Производные этого выражения по углам $\vec{\omega}_b^{R_1}$, $\vec{\omega}_l^{R_1}$ представляют собой дополнительные моменты квази- и псевдосил, действующие на гибридизационный тетраэдр пограничного атома:

$$\vec{K}_1' = \nabla_{\vec{\omega}_l^{R_1}} E_1' = 0, \;\; \vec{N}_1' = \nabla_{\vec{\omega}_b^{R_1}} E_1'. \qquad (5.2)$$

Их появление в системе за счет перераспределения электронной плотности должно быть скомпенсировано соотвествующими поворотом и

деформацией гибридизацонного тетраэдра. В приближении линейного отклика необходимые для достижения нового положения равновесия малые углы псевдо- и квазивращений гибридизационного тетраэдра пограничного атома R_1 имеют вид:

$$\begin{aligned}\delta\vec{\omega}_b &= -\frac{\vec{N}'}{4P^{rl}\mathcal{G}_{bb}}\\ \delta\vec{\omega}_l &= -\frac{\vec{K}'}{4P^{rl}\mathcal{G}_{ll}},\end{aligned} \tag{5.3}$$

В том случае, если представляется желательным добиться стандартного ММ описания М-системы, переменные, описывающие квази- и пвевдовращения соответствующих гибридизационных тетраэдров должны быть исключены. Однако, поправки (5.3) приводят как к новой форме так и к новой ориентации последних. Они уже не будут согласованы с положениями ММ атомов, связанных с пограничным, что должно быть учтено в процессе исключения угловых переменных ДММ. Умножая 6-мерный вектор поправок (5.3) к углам на матрицу $(\nabla_{\vec{\omega}}\nabla_{\vec{\varphi}_m}E)^{\dagger}$ (**??**), мы получаем величины моментов сил, действующих на L_m-тый атом при условии, что m-тая связь связывает его с $R_1(=R_m)$-тым пограничным атомом. Так изменение угла псевдовращения дает вектор

$$\begin{aligned}\vec{t}_{bm} = -\frac{P^{rl}_m}{P^{rl}\mathcal{G}_{bb}}\{&\beta^{R_mL_m}_{\sigma\zeta}(\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{v}^{L_m}_m)(\vec{v}^{R_m}_m,\vec{N}')-\\ -s^{R_m}_m[&\beta^{R_mL_m}_{\zeta\sigma}s^{L_m}_m+(\beta^{R_mL_m}_{\zeta\zeta}-\beta^{R_mL_m}_{\pi\pi})v^{L_m}_{m\zeta}]\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{N}'-\\ -(&\beta^{R_mL_m}_{\zeta\zeta}-\beta^{R_mL_m}_{\pi\pi})s^{R_m}_m(\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{v}^{L_m}_m)(\vec{e}_{R_mL_m},\vec{N}')\}\end{aligned} \tag{5.4}$$

момента сил, действующего на m-того ММ-соседа пограничного атома и возникающего из-за изменения формы ГО пограничного атома. Аналогично малое квазивращение приводит к появлению момента сил, действующего на тот же атом

$$\begin{aligned}\vec{t}_{lm} = -\frac{P^{rl}_m}{P^{rl}\mathcal{G}_{bb}}\{&\beta^{R_mL_m}_{\zeta\sigma}s^{L_m}_m(\vec{v}^{R_m}_m\otimes\vec{e}_{R_mL_m}-v^{R_m}_{m\zeta}\mathcal{I})+\\ +(&\beta^{R_mL_m}_{\zeta\zeta}-\beta^{R_mL_m}_{\pi\pi})[v^{L_m}_{m\zeta}(\vec{v}^{R_m}_m\otimes\vec{e}_{R_mL_m}-v^{R_m}_{m\zeta}\mathcal{I})+\\ &+(\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{v}^{L_m}_m)\otimes(\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{v}^{R_m}_m)]\}\vec{K}',\end{aligned} \tag{5.5}$$

и возникающего из-за изменения ориентации системы ГО пограничного атома.

Тот же механизм приводит и к тому, что появление дополнительных одно- и двухэлектронные плотности на пограничном атоме приводит к появлению дополнительных сил действующих на его соседей, расположенных в М-системе.

$$f_{bm} = \frac{P_m^{rl}}{P^{rl}\mathcal{G}_{bb}}(\{-\gamma_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m}\vec{v}_m^{R_m} - \\ -\gamma_{\sigma\zeta}^{R_m L_m} v_{m\zeta}^{L_m}\vec{v}_m^{R_m} + \gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{R_m} s_m^{L_m}\vec{e}_{R_m L_m} + \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m} s_m^{R_m}\vec{v}_m^{L_m} + \\ +(\gamma_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}) s_m^{R_m} v_{m\zeta}^{L_m}\vec{e}_{L_m R_m}\}, \vec{N}') \tag{5.6}$$

$$f_{lm} = \frac{P_m^{rl}}{P^{rl}\mathcal{G}_{ll}}(\{-\gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m}\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} - \\ -\gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}\vec{v}_m^{L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} - (\gamma_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}) v_{m\zeta}^{L_m}\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m}\}, \vec{K}'). \tag{5.7}$$

Таким образом влияние КХ R-системы на атомы, М-системы, связанные с пограничным и описываемые при помощи стандартных моделей ММ, сводится к появлению сил и моментов сил, действующих на непосредственных соседей пограничных атомов. Эти силы и моменты сил должны уравновешиваться за счет изменения геометрии М-системы. Их численные оценки для случая ММ атомов водорода соседних с пограничным атомом углерода таковы:

$$f_{bm} = [-2.225\delta P + 0.465\delta\Gamma]\frac{\text{эВ}}{\text{Å}}; \\ \vec{t}_{bm} = [2.891\delta P - 0.604\delta\Gamma]\frac{\vec{e}_m \times \vec{e}_1}{|\vec{e}_m \times \vec{e}_1|}\frac{\text{эВ}}{\text{рад}}. \tag{5.8}$$

В предыдущем разделе мы получили формулы, представляющие влияние перераспределения электронной плотности на пограничных атомах на атомы М-системы, связанные с ними. В рамках ДММ (но не стандартной ММ) имеет место и обратное влияние. Изменения положений ММ соседей пограничного атома порождают моменты квази- и псевдосил, действующие на его гибридизационный тетраэдр. В соответствии с формулой (**??**) эти деформации, возникающие в ММ подсистеме, вызывают изменения углов псевдовращений. Они в свою очередь приводят к изменениям как одноцентровых параметров ГО (3.11) пограничного атома, относящейся к R-системе, так и параметров, описывающих ее резонансные взаимодействия со всеми ОЭС R-системы.

Изменения одноцентровых матричных элементов ГО, относящейся к КХ области, равны:

$$\begin{gathered}\delta U_1^r = 2(U_s - U_p) s_1^{R_1} \delta^{(1)} s_1^{R_1} = \\ = 2(U_s - U_p) s_1^{R_1} (\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}_1^{R_1}), \\ \delta \left(r_1 r_1 \mid r_1 r_1\right)^{R_1} = 2C_2 s_1^{R_1} \delta^{(1)} s_1^{R_1} + 4C_3 (s_1^{R_1})^3 \delta^{(1)} s_1^{R_1} = \\ = 2\left(C_2 s_1^{R_1} + 2C_3 (s_1^{R_1})^3\right) (\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}_1^{R_1}).\end{gathered} \tag{5.9}$$

Используя соотношения (4.7), (4.16), (??), (??), (??) и (??), устанавливающие связь между изменениями геометрии молекулы и вариациями формы гибридизационного тетраэдра, получаем численные оценки влияния изменения геометрии М-системы на матричные элементы ЭГЭ R-системы по ОЭС пограничного атома углерода. Удлиннение ММ связи СН пограничного атома углерода дает:

$$\frac{\partial U_1}{\partial r_2} = -1.162 \frac{\text{эВ}}{\text{Å}};\ \frac{\partial (t_1 t_1 | t_1 t_1)}{\partial r_2} = 0.537 \frac{\text{эВ}}{\text{Å}}, \tag{5.10}$$

а изменение валентного угла НСН между двумя ММ связями СН пограничного атома углерода даст:

$$\frac{\partial U_1}{\partial \chi_{23}} = 0.755 \frac{\text{эВ}}{\text{рад}};\ \frac{\partial (t_1 t_1 | t_1 t_1)}{\partial \chi_{23}} = -0.349 \frac{\text{эВ}}{\text{рад}}. \tag{5.11}$$

Построения главы 3 конкретизированы во втором разделе путем подстановки волновой функции приближения АПСЛГ в оценки для одночастичной функции Грина М-системы (среды) и для эффективных зарядов среды и для ее поляризационого пропагатора (частной формы двухчастичной функции Грина).

Процедура перенормировки гамильтониана R-системы для случая, когда М-система описана методом АПСЛГ, а граница между подсистемами образована путем отнесения части ГО пограничных атомов к одной подсистеме, а остальных – к другой, сводится к вычислению вкладов (1.12), (1.13) и (1.19) раздела ?? с учетом АПСЛГ формы волновой функции М-системы. Это означает, что одноэлектронные плотности, одночастичная функция Грина и поляризационный пропагатор

M-системы должны быть вычислены для функции АПСЛГ. . Очевидно, что вклад двухцентровых кулоновских взаимодействий в ЭГЭ R-системы может быть выражен через эффективные заряды на атомах M-системы и равен (опять же в приближении ZDO):

$$\sum_{A\in R}\sum_{r\in A\cap R}\sum_{\sigma}\mathsf{r}^{+}_{\sigma}\mathsf{r}_{\sigma}\sum_{B\neq A}\gamma_{AB}Q^{M}_{B}, \tag{5.12}$$

где Q^{M}_{B} вычислены по формуле (**??**). Взаимодействие электронов на ОЭС различных подсистем, центрированных на одном и том же (пограничном !) атоме A дает следующий вклад в ЭГЭ R-системы:

$$\sum_{r\in A\cap R}\sum_{\sigma}\mathsf{r}^{+}_{\sigma}\mathsf{r}_{\sigma}\sum_{t_m\in A\cap M}P^{tt}_{m}g^{A}_{pt_m}, \tag{5.13}$$

где P^{tt}_{m} определено соотношением (**??**). Эти два выражения составляют вклад (1.12) эффективных зарядов M-системы, описанной приближением АПСЛГ, в эффективный гамильтониан R-системы. При переходе к ДММ описанию M-системы следует заменить заряды и плотности в выражениях (5.12) и (5.13) либо трансферабельными значениями по формулам (**??**) либо оценками (4.4), позволяющими согласованным образом учесть перераспределение электронной плотности внутри связи при вариациях геометрии или природы связей. В обоих случаях никаких проблем с неадекватным учетом межподсистемных кулоновских взаимодействий, подобных упомянутым в разделе **??** не возникает.

Рассмотрим вклад в эффективный гамильтониан от оператора V^{rr} (1.13). Ионные состояния $|\mu\rangle$ M-системы необходимые для оценки ее функции Грина могут быть построены как состояния электрона или дырки на связевой орбитали, определенной в разделе 3 (3.17). Величины потенциала ионизации и сродства к электрону связей M-системы явно выписаны в наших работах [31]. Если в качестве ОЭС, связанных с геминалями, использовать связевые орбитали (3.17) – натуральные орбитали для функции приближения АПСЛГ (а не ГО), то одноэлек-

тронные функции Грина в этом представлении будут диагональны:

$$\begin{aligned} G_{bb}^{(ret)}(k,\epsilon) &= \frac{U_k^2}{\epsilon - I_{kb} - i\delta} \\ G_{aa}^{(ret)}(k,\epsilon) &= \frac{V_k^2}{\epsilon - I_{ka} - i\delta} \\ G_{bb}^{(adv)}(k,\epsilon) &= \frac{V_k^2}{\epsilon - A_{kb} + i\delta} \\ G_{aa}^{(adv)}(k,\epsilon) &= \frac{U_k^2}{\epsilon - A_{ka} + i\delta} \end{aligned} \tag{5.14}$$

Их необходимо подставить в выражение (1.13). Детальный вид этого вклада был исследован в работе [31]. Получающееся в результате одноэлектронное слагаемое аналогично ковалентному вкладу (2.9) в ЭКП. В методе ЭГ/КП (глава 2) именно эти взаимодействия играли решающую роль. В контексте же теории ЭГЭ РЦ, как было указано в главе 1, эти слагаемые дают вклад в эффективный групповой потенциал среды.

Рассмотрим теперь оценки поляризационного пропагатора М-системы. Он необходим прежде всего для оценки влияния перераспределения зарядов в R-системе на их распределение в М-системе и учета перенормировки (1.19) кулоновского взаимодействия зарядов R-системы. для симметричной связи все амплитуды геминалей в основном и возбужденном состоянии равны своим трансферабельным значениям, что дает для вклада связи в поляризационный пропагатор:

$$\frac{(1-\mathcal{C}_m^2)^2}{8\Delta_{\mathrm{CT}}^m} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

С учетом стандартных выражений для тензоров связевой поляризуемости $\mathcal{A}^{(m)}(\omega)$ через поляризационные пропагаторы и векторы связевых диполей [?]:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(m)} &= \alpha_{\parallel}(0)\vec{e}_{R_mL_m} \otimes \vec{e}_{R_mL_m} \\ \alpha_{\parallel}(0) &= \frac{4e^2 r_{R_mL_m}^2}{\Delta_{\mathrm{CT}}^m}(1-\mathcal{C}_m^2)^2. \end{aligned}$$

$$\Delta_{\mathrm{CT}}^m = \frac{\Delta\gamma_m}{2}\left(1+\Gamma(\zeta_m)\right) = \left(\frac{\Delta\gamma_m}{2} + \sqrt{\frac{\Delta\gamma_m^2}{4} + 4(\beta_{r_ml_m}^{R_mL_m})^2}\right),$$

где все величины определены в главе 4. Известному из эксперимента значению поляризуемости C-C связи (1.9 Å^3) отвечает оценки энергии

возбуждения связи в 12.07 эВ. Расчет методом APSLG-MINDO/3 дает оценку 11.4 эВ. Такое согласие является вполне разумным

Чтобы оценить порядок величины ожидаемых эффектов при переходе от гамильтониана свободной R-системы к эффективному гамильтониану, рассмотрим влияние σ-остова (рассматриваемого как M-система) на параметры взаимодействия электронов в ЭГЭ π-системы (рассматриваемой как R-система). Гамильтониан π-системы характеризуется в числе прочих параметрами кулоновского взаимодействия электронов, занимающих одну π-орбиталь (γ_{11}), и электронов, занимающих π-орбитали, центрированные на соседних атомах углерода (γ_{12}). Параметр γ_{12}, оцененный по методу MINDO/3 равен 7.6 эВ и близок к используемому в методе PPP [**?**]. Наши расчеты [31] показывают, что перенормировка параметра γ_{12} из-за взаимодействия с σ-остовом мала (менее 0.3 %) и ей можно пренебречь. Аналогичный результат был получен в работе [**?**] при рассмотрении поправок к π-электронному гамильтониану бензола от σ-остова. Для параметра γ_{11} в методе PPP используется значение 11.1 эВ (численные значения параметра варьируются в пределах 0.5 эВ в различных работах по π-электронному гамильтониану). Значение, полученное из атомного спектра углерода на 0.7 эВ больше [**?**]. Можно предположить, что это расхождение связано с влиянием σ-остова. Действительно, наш расчет по приведенным выше формулам для молекулы этилена показывает, что поправка к γ_{11} отрицательна и равна по модулю 0.45 эВ, что удовлетворительно согласуется с приведенными выше значениями. В то же время, в работе [**?**] была получена положительная поправка к γ_{11}, превышающая по величине 1.2 эВ, что привело к значению этого параметра, сильно превышающему значение, принятое в методе PPP. Более того, положительный знак поправки противоречит физической картине экранирования электронных взаимодействий в π-системе за счет флуктуаций поляризации в σ-подсистеме.

В случае π-системы линейного полиена вычисление перенормиров-

ки сводится к суммированию рядов

$$\sum_n \frac{1}{n^4};\ \sum_n \frac{1}{(2n+1)^4},$$

что приводит к численным оценкам:

$$\gamma_{11} \to \gamma_{11} - 1.96 \text{ эВ};\ \gamma_{12} \to \gamma_{12} - 0.44 \text{ эВ},$$

которые представляются разумными.

Глава 6. Анализ ППЭ каталитических комплексов переходных металлов. Феноменологическая квантовая теория перегруппировок координироанных лигандов.

В настоящей главе методы предыдущих глав использованы для исследования одной из центральных проблем теоретической химии – проблемы описания катализа комплексами переходных металлов. При очевидной сложности и многообразии теоретических проблем связанных с катализом мы сосредоточились, на ключевой с нащей точки зрения – проблеме моделирования перегруппировок координированных катализатором реагентов в координированные катализатором продукты (внутрисферная перегруппировка): ключевой стадии любого каталитического процесса. Методы анализа электронной структуры и моделирования ППЭ КПМ, описанные выше (главы 2, **??**), не будут способны описывать ППЭ такого важного класса КПМ как каталитические комплексы (КК) – т.е. комплексы реагентов (или продуктов реакции) с катализаторами, и в частности с металлокомплексными катализаторами (каталитические комплексы переходных металлов – ККПМ). Причиной является то, что в ККПМ существенными являются корреляции электронов не только в *d*-оболочке, но и на тех орбиталях лигандов, которые описывают разрывающиеся и образующиеся связи. Можно считать, что *d*-орбитали металла и орбитали лигандов, которые описывают разрывающиеся и/или образующиеся связи, вместе образуют реакционный центр (РЦ ККПМ) в смысле главы 1.

В пераом разделе настоящей главы дана общая формулировка феноменологической квантовой теории каталитической активности. Ее

феноменологический характер предопределен тем, что волновые функции используемые для описания РЦ выбираются на основании эмпирических представлений о важности вклада тех или иных конфигураций в разложение волновой функции основного состояния. Тем не менее, как и в главе 2 требование правильного асимптотического поведения волновых функций при образовании и распаде ККПМ (из реагентов и катализатора и на продукты и катализотор, соответственно) позволяет сформулировать некоторые правила конструирования феноменологических волновых функций для описания поведения электронов РЦ ККПМ и происходящих изменений с ППЭ реакции.

Для реакции

$$R \to P$$

превращения свободных реагентов R в в свободные продукты P ППЭ $E_R^0(q)$ дается выражением:

$$E_R^0(q) = \langle \Psi_R^0(q) \left| H_R(q) \right| \Psi_R^0(q) \rangle \tag{6.1}$$

где $\Psi_R^0(q)$ – волновая функция основного состояния электронов реагентов/продуктов, $H_R(q)$ – гамильтониан реагентов, q – полный набор координат ядер реагентов/продуктов.

Механизм реакции с участием катализатора C можно представить как:

$$R + C \to CR \to CP \to C + P$$

Задача состоит в том, чтобы сравнить ППЭ перегруппировки промежуточного комплекса катализатора с реагентами CR в комплекс катализатора с продуктами CP с ППЭ перегруппровки свободных реагентов. ППЭ комплекса $E^0(q)$ задана волновой функцией КК:

$$E^0(q) = \langle \Psi^0(q) \left| H(q) \right| \Psi^0(q) \rangle \tag{6.2}$$

где $\Psi^0(q)$ – это волновая функция электронов всего комплекса, а $H(q)$ – его полный электронный гамильтониан, имеющий вид:

$$H(q) = H_R(q) + H_C(q) + H_{\text{int}}(q), \tag{6.3}$$

где $H_C(q)$ - гамильтониан электронов катализатора, $H_{\text{int}}(q)$ – оператор взаимодействия между катализатором и реагентами.

При $H_{\text{int}}(q) = 0$ (разделенные реагенты/продукты и катализатор) электронные состояния КК представляют собой антисимметризованные произведения собственных электронных состояний свободных катализатора и реагентов/продуктов:

$$\Phi_R^i(q) \wedge \Phi_C^k, \tag{6.4}$$

где $\Phi_R^i(q)$ и Φ_C^k – это волновые функции i-того собственного состояния электронов реагентов/продуктов и k-того собственного состояния электронов катализатора. Их энергии равны

$$\begin{gathered} E_{ik}(q) = \langle \Phi_R^i(q) \wedge \Phi_C^k \left| H_R(q) + H_C \right| \Phi_R^i(q) \wedge \Phi_C^k \rangle = \\ = E_R^i(q) + E_C^k \\ E_R^i(q) = \langle \Phi_R^i(q) \left| H_R(q) \right| \Phi_R^i(q) \rangle;\, E_C^k = \langle \Phi_C^k \left| H_C \right| \Phi_C^k \rangle \end{gathered} \tag{6.5}$$

Включение взаимодействия ($H_{\text{int}}(q) \neq 0$) приводит к тому, что основное состояние КК оказывается линейной комбинацией базисных состояний (6.4):

$$\begin{gathered} \Psi^0(q) = \sum\limits_{i,k} A_{ik}^0(q) \Phi_R^i(q) \wedge \Phi_C^k \\ \sum\limits_{i,k} A_{ik}^0(q)^2 = 1, i, k = 0, 1, 2, \ldots \end{gathered} \tag{6.6}$$

$\Phi_R^i(q)$ и Φ_C^k – собственные откуда получается аналитическое выражение для ППЭ КК:

$$\begin{gathered} E^0(q) = \sum\limits_{i,k} \left(A_{ik}^0(q) \right)^2 \left(E_R^i(q) + E_C^k \right) + \\ + \sum\limits_{i,k} \sum\limits_{i',k'} A_{ik}^0(q) A_{i',k'}^0 \langle \Phi_R^i(q) \wedge \Phi_C^k \left| H_{\text{int}}(q) \right| \Phi_R^{i'}(q) \wedge \Phi_C^{k'} \rangle \end{gathered} \tag{6.7}$$

Мы можем теперь сформулировать условия, когда такое понижение может иметь место и указать факторы способствующие ему. Отметим прежде всего, что *a priori* нельзя гарантировать наличие реакционноспособных (безбарьерных) возбужденных (ионизированных) термов реагентов/продуктов. Если их нет, то и катализировать данный процесс невозможно. Но верно также и обратное: если некоторое

превращение неосуществимое (или трудно осуществимое) в основном состоянии свободных реагентов удалось провести каталитически, это свидетельствует, что неизбежно существуют какие-то реакционноспособные электронные состояния реагентов, которые и были примешаны к их нереакционноспособному основному состоянию.

Вклады различных базисных состояний (6.4) в основное состояние комплекса определяются их коэффициентами $A^0_{ik}(q)$ в разложении (6.6) его волновой функции. Их можно оценить приближенно:

$$A^0_{ik}(q) \propto \frac{\langle \Phi^i_R(q) \wedge \Phi^k_C \,|H_{\rm int}|\, \Phi^0_R(q) \wedge \Phi^0_C \rangle}{(E^i_R(q) - E^0_R(q)) + \left(E^k_C - E^0_C\right) + \left(\langle H_{\rm int}\rangle_{ik} - \langle H_{\rm int}\rangle_{00}\right)} \qquad (6.8)$$

Очевидно, что чем больше по абсолютной величине эти коэффициенты для реакционноспособных состояний, тем сильнее снижается барьер. Для модификации ППЭ (снижения барьера) в принципе необходимо, чтобы стоящий в числителе (6.8) матричный элемент взаимодействия между нереакционноспособным базисным состоянием $\Phi^0_R(q) \wedge \Phi^0_C$ КК и реакционноспособным возбужденным состоянием $\Phi^i_R(q) \wedge \Phi^k_C$ был не равен нулю.

Во втором разделе мы применили общую схему рассуждений феноменологической теории к теоретическому рассмотрению двух конкретных классов внутрисферных процессов. Мы воспользуемся двухуровневым приближением для волновой функции основного состояния (6.6) ККПМ:

$$\Psi^0(q) = \cos\varphi(q)\psi_g + \sin\varphi(q)\psi_e \qquad (6.9)$$

где $\varphi(q)$ – вариационный параметр. В соответствии со сказанным ранее для обеспечения правильного асимптотического поведения волновой функции КК базисные функции ψ_g и ψ_e должны быть функциями-произведениями подходящих волновых функций электронов частей КК. Обозначим их CS (Catalyst subsystem) и RS (Reactant subsystem). Антисимметризованное произведение основных состояний RS и CS вероятнее всего дает ведущий вклад в основное состояние ККПМ. Поэтому ψ_g следует выбрать как приведенное по симметрии антисимметризованное произведение мультиплетных функций основных состояний

RS и CS [4, 5]:

$$\psi_g = \sum_{\gamma_C,\gamma_R}\sum_{\sigma_C,\sigma_R}(\Gamma\gamma \mid \Gamma_C\gamma_C, \Gamma_R\gamma_R)(S\sigma \mid S_C\sigma_C, S_R\sigma_R)\times \\ \times |\Gamma_C\gamma_C S_C\sigma_C\rangle \wedge |\Gamma_R\gamma_R S_R\sigma_R\rangle \tag{6.10}$$

где $(\Gamma\gamma \mid \Gamma_C\gamma_C, \Gamma_R\gamma_R)$ и $(S\sigma \mid S_C\sigma_C, S_R\sigma_R)$ суть коэффициенты Клебша-Гордана для точечной группы и для спина, соответственно.

Функция ψ_e также есть (σ, γ) компонента ${}^{2S+1}\Gamma$ мультиплета, построенная из ${}^{2S'_R+1}\Gamma'_R$ и ${}^{2S'_C+1}\Gamma'_C$ возбужденных/ионизированных состояний RS и CS. Она имеет вид:

$$\psi_e = \sum_{\gamma_C,\gamma_R}\sum_{\sigma_C,\sigma_R}(\Gamma\gamma \mid \Gamma'_C\gamma_C, \Gamma'_R\gamma_R)(S\sigma \mid S'_C\sigma_C, S'_R\sigma_R)\times \\ \times \mid \Gamma'_C\gamma_C S'_C\sigma_C\rangle\wedge \mid \Gamma'_R\gamma_R S'_R\sigma_R\rangle \tag{6.11}$$

Взаимодействие между подсистемами КК можно представить как сумму резонансного и кулоновского слагаемых:

$$H^{\text{int}}(q) = H^r(q) + H^c(q) \tag{6.12}$$

Резонансное взаимодействие можно записать как:

$$H^r = -\sum_{rc\sigma} b_{rc}(q)(\mathsf{r}^+_\sigma \mathsf{c}_\sigma + \mathsf{c}^+_\sigma \mathsf{r}_\sigma) \tag{6.13}$$

где $b_{rc}(q)$ – резонансные интегралы; r^+_σ и c^+_σ порождают электроны на орбиталях RS и CS, соответственно. Суммирование в (6.13) распространено на все ОЭС в соответствующих частях РЦ ККПМ. кулоновский оператор (**??**) может быть записан как:

$$H^c = g_{CR}(\hat{N}_R - Z_R)(\hat{N}_C - Z_C), \tag{6.14}$$

что представляет собой просто взаимодействие полных зарядов подсистем.

6.0.1 Реакции запрещенные правилами Вудворда-Гофмана. Изомеризация квадрициклана в норборнадиен.

Применим двухуровневое приближение (6.9) - (6.11) к анализу влияния координации реагентов, чье превращение в продукты в свобод-

ном состоянии запрещено правилами Вудворда - Гофмана [?, ?], комплексом металла. Рассмотрим запрещенную этими правилами реакцию изомеризации:

$$A \to B$$

В изомере А МО $|a\rangle$ заполнена, а МО $|b\rangle$ вакантна, тогда как в изомере В числа заполнения этих МО обращены, а заселенности остальных МО не изменяются. Симметрии этих орбиталей Γ_a и Γ_b – различны. Пересечение орбиталей в ходе реакции означает, что орбитальные энергии ϵ_a и ϵ_b равны в точке $q^{\neq}$ на пути реакции. Энергетические профили (ЭП) основного и низшего возбужденного состояний имеют простой явный вид:

$$\begin{aligned} E_R(q) &= (k_a - k_b)(q - q^{\neq}) + \gamma + K(q - q_0)^2/2 - \\ &\quad - \sqrt{(k_a + k_b)^2(q - q^{\neq})^2 + (ab \mid ba)^2} \\ E'_R(q) &= (k_a - k_b)(q - q^{\neq}) + \gamma + K(q - q_0)^2/2 - (ab \mid ba) \end{aligned} \tag{6.15}$$

где мы положили $(aa \mid aa) = (bb \mid bb) = (aa \mid bb) = \gamma$. В рамках принятых оценок для матричных элементов кулоновского взаимодействия термы $E_R(q)$ и $E'_R(q)$ касаются в точке $q^{\neq}$. ЭП основного состояния очевидно имеет максимум вблизи точки пересечения $q^{\neq}$. Первое возбужденное состояние имеет минимум примерно в том же месте. ЭП низших состояний, полученные выше, замечательным образом согласуются с сформулированными ранее предпосылками модификации реакционой способности при координации. ЭП $E_R(q)$ имеет барьер в основном состоянии ${}^{2S_R+1}\Gamma_R$ где $\Gamma_R = A_1$ и $S_R = 0$, тогда как в низшем возбужденном состоянии ${}^{2S'_R+1}\Gamma'$ с $S' = 1$ и $\Gamma' = \Gamma_a \otimes \Gamma_b$ на ЭП $E'_R(q)$ имеется долина. Наше рассмотрение позволяет пренебречь состоянием ${}^1\Gamma'$ так как оно всегда лежит на несколько электронвольт выше по энергии, чем триплетный терм той же точечной симметрии, из-за сдвига на величину $2(ab \mid ba)$.

Нетрудно найти и состояния-партнеры со стороны катализатора для образования базисных состояний ККПМ ψ_g и ψ_e. Как и прежде функция основного состояния $|\Gamma_C \gamma S_C \sigma\rangle$ катализатора без изомеризу-

ющегося лиганда A должна быть взята в качестве сомножителя в ψ_g:

$$\psi_g = |\Gamma_C \gamma S_C \sigma\rangle \wedge \left|{}^1A_1\right\rangle \tag{6.16}$$

Для ψ_e имеем:

$$\psi_e = \sum_{\gamma_C} \sum_{\sigma_C, \sigma_R} (\Gamma_C \gamma \mid \Gamma'_C \gamma_C, \Gamma')(S_C \sigma \mid S'_C \sigma_C, 1\sigma_R) \, |\Gamma'_C \gamma_C S'_C \sigma_C\rangle \wedge |\Gamma' 1 \sigma_R\rangle \tag{6.17}$$

Так как представление Γ' одномерное, правила отбора по симметрии легко выписываются:

$$\Gamma_C = \Gamma'_C \otimes \Gamma'.$$

Правила отбора по спину также не представляют затруднений:

$$\mid S'_C - 1 \mid \leq S_C \leq S'_C + 1$$

Среди допустимых правилами отбора состояние ${}^{2S'_C+1}\Gamma'_C$ подсистемы CS должно быть выбрано так, чтобы его энергия была по возможности ниже с тем, чтобы уменьшить ΔE^C. Эффективное взаимодействие между ними можно построить с использованием метода эффективного гамильтониана. При этом исходный оператор взаимодействия H^r, имеющий нулевые матричные элементы в подпространстве, растянутом базисными состояниями ψ_g и ψ_e, заменяется (как предложено в наших работах [4, 5, 6]) эффективным оператором взаимодействия H^{rr} по известной формуле левдиновского парционирования:

$$H^{rr} = PH^rQ(EQ - QH^0Q)^{-1}QH^rP \tag{6.18}$$

где P есть проекционный оператор на подпространство, растянутое базисными функциями двухуровневой модели с фиксированным числом электронов в RS- и CS-подсистемах, $Q = 1 - P$, а

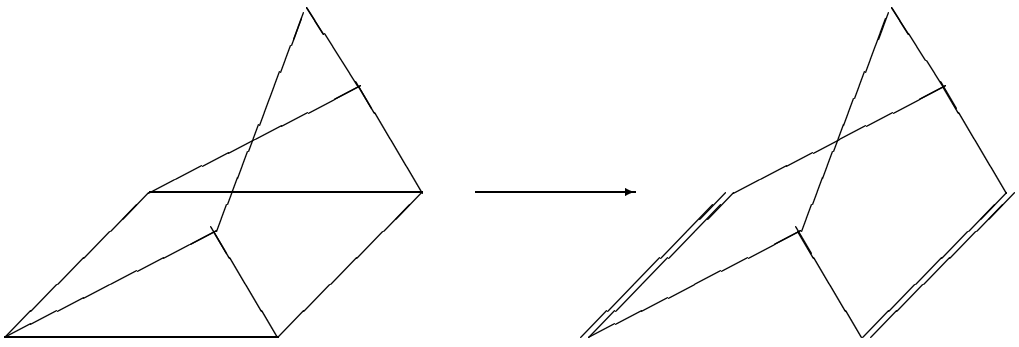
$$H^0 = H_R(q) + H_C + H^c$$

Эффективный оператор взаимодействия H^{rr} действует только на базисные состояния ψ_g и ψ_e, но учитывает все состояния с переносом электрона между подсистемами. Теперь, когда $\langle \psi_g \left| H^{\text{int}} \right| \psi_e \rangle \neq 0, \sin\varphi$

также отличен от нуля. Если его величина достаточна, барьер на ЭП изомеризации A в B в координационной сфере ККПМ существенно снижается по сравнению с запрещенной правилами Вудворда-Гофмана изомеризацией свободной молекулы A. Это понижение, имеет место из-за суперпозиции ЭП нереакционноспособного основного состояния A (B) с ЭП их реакционноспособного возбужденного триплета, которое происходит под влиянием взаимодействия с CS. На величину параметра смешивания φ воздействуют многие факторы. Наиболее очевидно влияние энергетической щели в катализаторе.

$$\Delta E^C = \langle \Gamma'_C S'_C \left| H^C \right| \Gamma'_C S'_C \rangle - \langle \Gamma_C S_C \mid H^C \mid \Gamma_C S_C \rangle$$

Для того, чтобы реакция в координационной сфере КК протекала легко, эта щель должна быть как можно меньше. По этой причине вероятные кандидаты на роль катализаторов в этом типе реакций – КПМ, предоставляюшие широкий набор низкоэнергетических (малые ΔE^C) возбуждений своих d-оболочек разного спина и симметрии. Приведенные выше теоретические выкладки находят подтверждение в экспериментальных данных [?] по каталитической активности металлопорфиринов в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен.



Эта реакция запрещена правилами Вуворда-Гофмана т.к. вдоль пути реакции имеет место инверсия заселенности орбиталей симметрии $\Gamma_a = b_1$ и $\Gamma_b = b_2$. Нами было показано [4, 5, 6], что каталитическая активность металлопорфиринов в этой реакции замечательным образом коррелирует с наличием низкоэнергетических возбужденных состояний d-оболочки подходящего полного спина и пространственной

симметрии.

6.0.2 Реакции контролируемые обменным отталкиванием. Внедрение CO по связи металл-лиганд

Рассмотрим простую реакцию соединения:

$$A + B \to A - B$$

Молекулы реагентов A и B (или молекула продукта A-B) образуют RSЭП реакции молекул с замкнутыми оболочками A и B можно промоделировать, следуя [?, ?, ?]. Согласно этим работам, барьер в реакции соединения возникает из-за обменного отталкивания заполненных MO реагирующих молекул. Мы предположим, что достаточно учесть лишь пару взаимодействующих орбиталей ($|a\rangle$ и $|b\rangle$), локализованных на молекулах A и B соответственно; ϵ_a и ϵ_b суть их орбитальные энергии. Взаимодействие этих орбиталей определяет вид ЭП на начальной стадии реакции ($S_{ab} \ll 1$, см. ниже). Однодетерминантная волновая функция основного состояния RS есть функция замороженного остова Φ_{core}, домноженная на четыре оператора рождения электронов с противоположными проекциями спинов на орбиталях $|a\rangle$ и $|b\rangle$:

$$\Phi_0^R(q) = \mathsf{r}_{b\beta}^+ \mathsf{r}_{b\alpha}^+ \mathsf{r}_{a\beta}^+ \mathsf{r}_{a\alpha}^+ \Phi_{core} \tag{6.19}$$

ЭП RS имеет вид [?]:

$$E_R(q) = const + 2[(\epsilon_a + \epsilon_b) - 2k_{ab}]S_{ab}^2(q) \tag{6.20}$$

Для того чтобы построить реакционноспособное состояние RS, мы удалим из нее один электрон. Легко оценить ЭП $E'_R(q)$ для реакционноспособного состояния $S'_R = 1/2$ RS с электроном, удаленным с верхней орбитали $|b\rangle$:

$$E'_R(q) = E_R(q) - \epsilon_b - \Delta\epsilon_{ba}(q) \tag{6.21}$$

где $\Delta\epsilon_{ba}(q)$ определено согласно [?]:

$$\Delta\epsilon_{ba}(q) = \frac{(k_{ab} - \epsilon_b)^2 S_{ab}^2(q)}{(\epsilon_b - \epsilon_a)} > 0$$

ЭП ионизированного состояния RS содержит большой по абсолютной величине отрицательный (стабилизирующий) вклад $-\Delta\epsilon_{ba}(q)$ который также пропорционален $S^2_{ab}(q)$. Можно проверить, что ЭП $E'_R(q)$ убывает с ростом S_{ab} (см. Рис. 6.4). Теперь рассмотрим возможное воздействие CS на ЭП реакции присоединения. Будем считать основное состояние изолированной CS однодетерминантным:

$$\Phi^C_0 = \prod_m \mathsf{c}^+_{m\beta}\mathsf{c}^+_{m\alpha}\,|0\rangle\,, \tag{6.22}$$

где $\mathsf{c}^+_{m\sigma}$ суть операторы рождения электрона на m-той MO CS. В нашей модельной задаче основное состояние обеих подсистем RS и CS синглетно. Поэтому состояния ψ_g и ψ_e тоже синглетны. Функция ψ_g есть:

$$\psi_g = \mathsf{r}^+_{b\beta}\mathsf{r}^+_{b\alpha}\mathsf{r}^+_{a\beta}\mathsf{r}^+_{a\alpha}\Phi_{core} \wedge \Phi^0_C \tag{6.23}$$

Синглетная функция ψ_e, отличающаяся от ψ_g переносом одного электрона с орбитали $|b\rangle$ RS на орбиталь $|v\rangle$, вакантную в основном состоянии CS Φ^C_0, имеет вид:

$$\psi_e = 2^{-1/2}(\mathsf{r}^+_{b\alpha}\mathsf{c}^+_{v\beta} - \mathsf{r}^+_{b\beta}\mathsf{c}^+_{v\alpha})\mathsf{r}^+_{a\beta}\mathsf{r}^+_{a\alpha}\Phi_{core} \wedge \Phi^C_0. \tag{6.24}$$

ЭП ККПМ, образованного двумя лигандами A и B и содержащим металл остатком комплекса, получается с использованием двухуровневого приближения (6.9):

$$\begin{gathered}
E(q) = E_R(q) + E_C + g_{CR}Q_CQ_R + \\
[-\epsilon_b - \Delta\epsilon_{ba} - A_C + g_{CR}(Q_C - Q_R - 1)]\sin^2\varphi(q) + g\sin 2\varphi(q) \\
\tan 2\varphi(q) = \tfrac{2\langle\psi_g|H_r|\psi_e\rangle}{\Delta E_{ge}} \\
Q_R = -(N_R - Z_R), Q_C = -(N_C - Z_M) \\
\Delta E_{ge} = -\epsilon_b - \Delta\epsilon_{ba} - A_C + g_{CR}(Q_C - Q_R - 1),
\end{gathered} \tag{6.25}$$

где A_C есть сродство к электрону CS; Q_R и Q_C – полные заряды RS и CS в состоянии, описываемом базисной функцией ψ_g. ЭП ККПМ, заданный уравнением (6.25) растет при сближении реагентов (увеличении S_{ab}), но существенно медленнее, чем это происходит для свободных молекул A и B.

В работах [35, 36] приведенные выше теоретические соображения были применены к анализу внедрения молекулы CO по связям металл - углерод:

$$R - ML_n + CO \rightarrow R - CO - ML_n$$

σ-Связанные алкильные или арильные лиганды R можно рассматривать как координированные анионы, и заряд, приписываемый арильному или алкильному σ-связанному лиганду по формальным правилам подсчета электронов, равен -1 (как в свободном анионе).

Присоединение свободного R^- к свободной молекуле CO никогда не имеет места. Однако, в том случае, если R является σ-лигандом комплексов большого числа переходных (и не только переходных [**?**]) металлов, легко происходит *внедрение* CO, приводящее к координированному продукту присоединения RCO^-. Различие между свободным анионом R^- и координированной частицей R в точности состоит в том, что в последнем случае электрон частично переносится с НП R^- на остальную часть комплекса. В рамках нашего подхода этот процесс представлен образованием суперпозиции состояний ψ_e и ψ_g (6.24), (6.23).

Анализ реакции внедрения CO с использованием предложенной теории были проведен в наших работах [35, 36]. Было показано, что потенциал ионизации свободного аниона R^- – I_R и сродство к электрону A_C металлосодержащей части комплекса играют ключевую роль в контроле способности CO к внедрению по связи M-R. Понять их роль легко из уравнения (6.25), поскольку энергетический знаменатель можно оценить как:

$$\Delta E_{ge} \approx I_R - A_C + g_{CR} > 0,$$

где I_R – потенциал ионизации НП аниона R^- (RCO^-), отождествляемый с энергией ϵ_b. Чем больше A_C и чем меньше I_R, тем больше оказывается вес реакционноспособного состояния ψ_e в разложении основного состояния ККПМ. Соответственно внедрение протекает легче для бóльших A_C и мéньших I_R. В наших работах [35, 36] мы провели сопоставление потенциалов ионизации НП для ряда арильных R^- и ацил-

ных RCO^- анионов и величин сродства к электрону комплексов металлов ML_n^+ с экспериментальными данными по реакциям внедрения CO в комплексах RML_n. Почти во всех случаях мы установили удовлетворительное согласие согласие между экспериментом и нашей теорией. Анионы с низкими потенциалами ионизации и комплексы со значительными величинами сродства к электрону благоприятнствуют внедрению CO. В то же время для ацильных анионов величины потенциалов ионизации НП существенно выше, что находится в согласии с почти полным отсутствием "двойного карбонилирования" в эксперименте.

В предыдущем разделе были рассмотрены примеры применения феноменологической квантовой теории внутрисферных перегруппировок к исследованию проблем катализа, приведшие к определенному успеху.

Для того, чтобы иметь возможность проверить правильность выбора феноменологической волновой функции и превратиь идеи, предложенные в предыдущем разделе, в рабочий инструмент, необходимо научиться оценивать матричные элементы ЭГЭ РЦ. Его диагонализация позволит оценить, в какой степени его истинное основное состояние соотносится с предположениями феноменологической теории и определить явно зависимость энергии основного состояния РЦ КК от координат ядер. Тем самым будет получена и оценка величины деформации ППЭ свободных реагентов/продуктов при их координации катализатором, т.е. оценка каталитической активности последнего. Этому посвящен настоящий раздел.

В соответствиии с общими рецептами главы 1 построение ЭГЭ РЦ должно начинаться с выделения подпространства, относящихся к нему одноэлектронных состояний (ОЭС).

Соответствующие подпространства ОЭС имеют вид: $R = d \oplus r$; $M = l \ominus r$. КМО l-системы, те, чья заселенность меняется в ходе химической реакции. Эта (активная) часть l-системы играет роль подсистемы реагентов/продуктов (RS) феноменологической теории. Соответству-

ющее подпространство ОЭС обозначим как r-подпространство. Для каждого Также в состав РЦ включается d-оболочка атома переходного металла. Она моделирует подсистему катализатора (CS) феноменологической теории. Рассмотрим теперь разбиение полного электронного гамильтониана, отвечающее задаче описания РЦ в ККПМ. В соответствии с разбиением пространства ОЭС, проведенным в предыдущем разделе, гамильтониан ККПМ имеет вид:

$$H = H_{d\oplus r} + H_{l\ominus r} + H^c + H^R, \tag{6.26}$$

где первые два слагаемых представляют собой гамильтонианы электронов на ОЭС подсистем $d \oplus r$ и $l \ominus r$, а последние два слагаемых описывают кулоновское и резонансное взаимодействия между ними. Используя как и в главах 1, 2 парционирование по Лёвдину, получаем ЭГЭ подсистемы $d \oplus r$ с фиксированным числом электронов:

$$H^{\text{eff}}_{d\oplus r} = H_{d\oplus r} + \left\langle\left\langle H^c + H^{RR}\right\rangle\right\rangle_{l\ominus r}, \tag{6.27}$$

чей виртуальный перенос между РЦ и "средой" учитывается слагаемым H^{RR} в соответствии с формулой (1.4). Эффективный гамильтониан в подпространстве $d \oplus r$

$$H^{\text{eff}}_{d\oplus r} = H^{(1)}_{d\oplus r} + H^{(2)}_{d\oplus r},$$

содержит одноэлектронный и двухэлектронный вклады ($H^{(1)}_{d\oplus r}$ и $H^{(2)}_{d\oplus r}$, соответственно). Поскольку число электронных переменных, описывающих РЦ, в нашем подходе остается относительно небольшим, то нет необходимости вводить дальнейшие упрощения; даже имеющиеся вычислительные средства позволяют решать задачу полного КВ в ограниченном $(d\oplus r)$-пространстве [**?**]. Решение этой задачи дает оценки энергии основного и возбужденных состояний РЦ ККПМ, а также вклады различных базисных конфигураций в эти состояния.

Описанный алгоритм реализован в вычислительном пакете Catal. Для оценки ПЭС l-системы использованы простые полуэмпирические методы CNDO и INDO, которые ранее продемонстрировали удовлетворительные результаты при вычислении параметров кристалличе-

ского поля в методе ЭГ/КП (глава 2). В качестве примера использования этой процедуры для описания электронной структуры КПМ, содержащих химически активные лиганды, была рассмотрена уже упоминавшаяся реакция изомеризации квадрициклана в норборнадиен, запрещенная правилами Вудворда-Хоффмана (см. выше).

В [?] численно промоделирован процесс внутрисферной перегруппировки квадрициклана в норборнадиен при $r_{\mathrm{Co-Ctr}}$=1.75 Å. Для большей части пути реакции основным является состояние комплекса, имеющее сомножителем ^2E_g состояние d-оболочки Co-TPP. Для всего пути реакции состояния с переносом электрона между d- и r-подпространствами имеют заметный суммарный вес (примерно 18% для состояний с переносом электрона в d-оболочку и примерно 4% для состояний с переносом в r-подпространство). Видно, однако, что вклад этих состояний ни в коем случае не доминирует, так что предположение феноменологической теории о гомеополярном характере основного состояния РЦ ККПМ находит свое подтверждение. При приближении к барьеру сильно возрастает вклад конфигураций, которые содержат в качестве сомножителя триплетное состояние $^3A_2$ квадрицикла/норборнадиена, (до 60%), что соответствует качественным представлениям феноменологической теории о роли реакционноспособного триплета в формировании основного состояния КК. Полученный ЭП внутрисферной перегруппировки приведен на Рис. 6.6(средняя кривая). Нижняя кривая на этом рисунке выражает влияние катализатора на эту реакцию (разность средней и верхней кривых). Как видно, численный эксперимент демонстрирует существенное понижение барьера реакции (почти на 30 ккал/моль).

При попытке использования в качестве катализатора Mn-Pc, аналогичный расчет приводит к выводу, что изменения основного электронного состояния ($^6A_{1g}$) при сближении его с реагентом не происходит, и примесь как конфигураций с переносом заряда так и состояний-произведений возбужденных состояний катализатора и реагента мала. Это объясняется тем, что ближайшее возбужденное состояние Mn-Pc

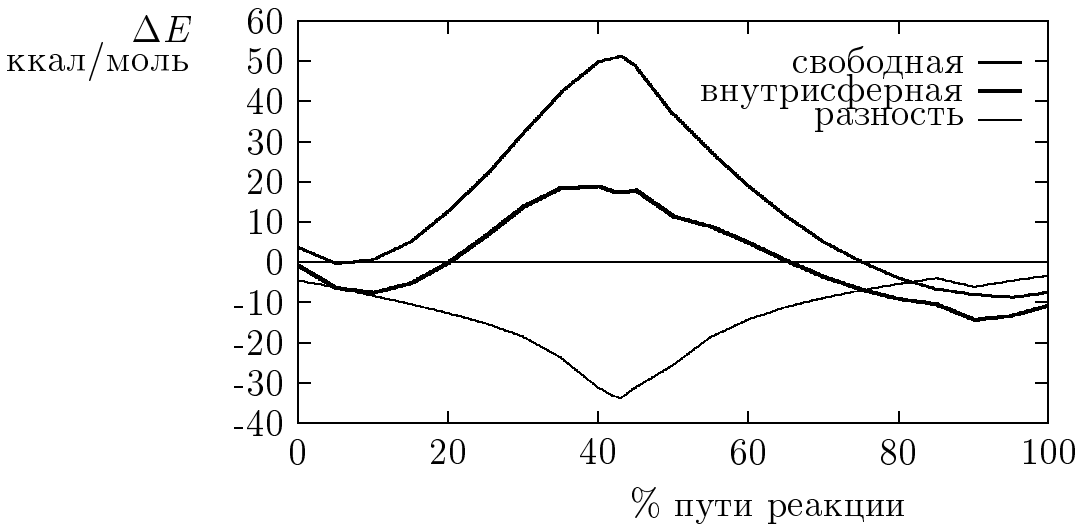


Рис. 6.1: Энергетические профили вдоль пути реакции изомеризации квадрицикла-на в норборнадиен в координационной сфере Co-TPP. Верхняя кривая – ЭП перегруппировки свободного квадрицикланa; средняя кривая – ЭП перегруппировки, полученная при расчете для $r_{\mathrm{Co-Ctr}}$=1.75 Å; нижняя – разность средней и верхней кривых.

(^4E_g) находится примерно на 2 эВ выше основного состояния. В таких условиях ни один из механизмов каталитической активности не может реализоваться. Фактически, при $r_{\mathrm{Mn-Ctr}}$=1.75 Å понижение барьера реакции составляет менее 1 ккал/моль. Таким образом, проведенное исследование воспроизводит экспериментально наблюдаемую зависимость каталитической активности различных металлопорфиринов в реакции изомеризации квадрицикланa в норборнадиен от особенностей устройства спектра возбуждений их d-оболочки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Развит единый теоретический подход к описанию электронной структуры сложных молекулярных систем, основанный на совместном применении теории групповых функций МакВини и техники эффективного гамильтониана (парционирование по Лёвдину).

2. Разработан общий подход к конструированию гибридных методов, использующих различные приближения для описания электрон-

ной структуры и потенциальной энергии разных частей сложной системы.

3. Разработано семейство методов эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГ/КП), предназначенных для расчета электронной структуры комплексов переходных металлов первого ряда и спектров возбуждения их d-оболочки.

4. Показано, что расчеты с применением методов семейства ЭГ/КП позволяют описывать спектры возбуждений d-оболочки с ошибкой меньшей 1000 $см^{-1}$. Во всех рассмотренных комплексах методы данного семейства воспроизводят значения полного спина основного состояния и пространственную симметрию, известные из эксперимента.

5. Получена непротиворечивая интерпретация спектров возбуждения в ряду комплексов *trans*-$[M(H_2O)_4Cl_2]$, M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; показано, что при M = Co комплекс должен быть янтеллеровским, что находиться в согласии с экспериментом и устраняет имевшиеся в литературе противоречия в интерпретации спектров этого соединения.

6. Установлена природа состояний активных в спектрах энергетических потерь электронов при рассеянии последних на поверхностях оксидов переходных металлов и состояний активных в спектрах оптического отражения в антиферромагнитных купратах редкоземельных элементов – предшественниках сверхпроводящих керамик.

7. Разработано семейство квантовохимических методов расчета электронной структуры, теплот образования и молекулярных геометрий органических молекул, использующий пробную волновую функцию электронов в виде антисимметризованного произведения строго локализованных геминалей (АПСЛГ).

8. Методы данного семейства программно реализованы с полуэмпирическими параметризациями MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. Установлено, что применение методов полуэмпирического семейства АПСЛГ позволяет добиться квазилинейной зависимости затрат вычислительных ресурсов от размера системы.

9. В рамках полуэмпирического АПСЛГ описания основного состояния построены методы оценки потенциалов ионизации, согласованные с экспериментальными данными о делокализованном характере ионизированных состояний и их симметрии.

10. Для волновой функции приближения АПСЛГ получены оценки точности, с которой матричные элементы плотности в базисе гибридных орбиталей, могут быть перенесены из одной молекулы в другую.

11. Получены аналитические выражения, определяющие форму и ориентацию систем ГО, которые использованы для построения семейства механистических моделей ППЭ органических молекул – дедуктивной молекулярной механики, отличающейся от стандартной ММ тем, что помимо переменных, характеризующих молекулярную геометрию, энергия молекулярной системы зависит от переменных, характеризующих форму и ориентацию систем ГО.

12. Получена функциональная зависимость КХ параметров ОЭС пограничных атомов в гибридных методах от геометрии части системы, описываемой приближением ММ. Также получены выражения и численные оценки для дополнительных сил и моментов сил, действующих на атомы сложной системы, находящиеся в ее ММ части и возникающие за счет перераспределения электронной плотности на ОЭС пограничного атома вследствие его участия в КХ подсистеме сложной системы.

13. Сформулированы положения феноменологической квантовой теории ППЭ химических превращений координированных переходными металлами лигандов. С ее помощью проведено исследование

важнейших классов каталитических процессов: катализа реакций запрещенных правилами Вудворда - Гофмана и катализа реакций ограниченных обменным отталкиванием. Установлена связь между спектром многоэлектронных состояний d-оболочки комплекса и его каталитической активностью и объяснены экспериментальные корреляции между каталитической активностью и физическими (спектральными) характеристиками этих комплексов.

14. Создан пакет прикладных программ для расчета собственных волновых функций и энергий эффективного гамильтониана электронов РЦ каталитического комплекса с химически активными (трансформирующимися) лигандами.

15. Исследована электронная структура каталитического комплекса реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен на металлопорфиринах. Получены оценки энергии комплекса вдоль пути этой реакции. В согласии с феноменологической теорией внутрисферных перегруппировок продемонстрирована существенная роль взаимодействия низкоэнергетических возбуждений d-оболочки с возбужденными состояниями реагентов для понижении барьера реакции в каталитическом процессе.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff. Physical Principles of Constructing Hybrid QM/MM Procedures. / Advanced Topics in Theoretical Chemical Physics. J. Maruani, R. Lefebvre and E. Brändas (eds) // Progress in Theoretical Chemistry and Physics v. 12, p. 207 - 246. Kluwer, Dordrecht. (2003).

2. А.Л. Чугреев. Разделение электронных переменных в квантовохимических задачах о поверхностях потенциальной энергии больших молекулярных систем. // Хим. Физика. - 1997. - т. 16. - Ґ6. с. 62 - 77.

3. A.L. Tchougréeff. Group Functions, Loewdin Partition, and Hybrid QC/MM Methods for Large Molecular Systems. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 1999. - v. 1. - Ґ6. - p. 1051 - 1060.

4. А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. Теория каталитической активности комплексов переходных металлов на примере реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен. // ДАН СССР. - 1986. - т. 291. - Ґ5. - с. 1177 - 1181.

5. А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. Метод расчета каталитической активности комплексов переходных металлов. // Теор. Эксп. Химия. - 1988. - т. 24. - Ґ4. - с. 398 - 406.

6. A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Theoretical analysis of catalytic activity of transition metal complexes in symmetry forbidden reactions. // Chem. Phys. - 1989. - v. 133. - Ґ1. - p. 77 - 87.

7. Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. Potential energy surfaces in hybrid quantum mechanical/molecular mechanical methods. // Int. J. Quantum Chem. - 2001. - v. 84. - Ґ1. - p. 39-47.

8. A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Electronic structure and optical spectra of transition metal complexes by the effective Hamiltonian method. // Theor. Chim. Acta - 1992. -v. 83. -Ґ5-6. - p. 389 - 416.

9. А.В. Судаков, А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. Расчеты электронной структуры октаэдрических гексааква- и гексааминокомплексов металлов первого переходного ряда методом эффективного гамильтониана. // Журн. Физ. Химии. - 1994. - т. 68. - Ґ7. - с. 1256 - 1264.

10. А.В. Судаков, А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. Расчеты электронной структуры хлоридных комплексов металлов первого переходного ряда методом эффективного гамильтониана. // Журн. Физ. Химии - 1994. - т. 68. - Ґ7. - с. 1264 - 1270.

11. A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Crystal Field Splittings and Optical Spectra of Transition Metal - Mixed Ligand Complexes by Effective Hamiltoninan Method. // Int. J. Quant. Chem. - 1996. - v. 57. - Ґ. - p. 663 - 671.

12. A.L. Tchougréeff, A.V. Soudackov, I.A. Misurkin, H. Bolvin, O. Kahn. High-Spin - Low-Spin Transitions in Fe(II) Complexes by an Effective Hamiltonian Method. // Chem. Phys. - 1995. - v. 193. - Ґ1. - p. 19 - 26.

13. A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Ground State Multiplicities and d-d Excitations of Transition Metal Complexes by Effective Hamiltonian Method. // Int. J. Quant. Chem. - 1996. - v. 58. - Ґ2. - p. 161 - 173.

14. А.Л. Чугреев. Спиновые состояния гема и кинетика связывания CO и O_2 миоглобином. // Хим. Физика. - 1998. - т. 17. - Ґ6. - с. 163 - 167.

15. М.Г. Разумов, А.Л. Чугреев. Расчет электронных d-d-спектров оксидов переходных металлов методом эффективного кристаллического поля в кластерном приближении. // Журн. Физ. Химии. - 2000. - т. 74. - Ґ1. - с. 87 - 93.

16. A.L. Tchougréeff. d-d Spectra of Transition Metal Oxides by Effective Crystal Field Method. // J. Mol. Catal. -1997. - v. 119. - Ґ1. - p. 377 - 386.

17. A.L. Tchougréeff, A.M. Tokmachev. Local Many-Electron States in Transition Metal Oxides and Their Surface Complexes. // J. Sol. State Chem. - 2003. - v. 176. - Ґ2. - p. 633 - 645

18. А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. Электронные d-d-переходы в ионах меди при оптическом поглощении в высокотемпературных сверхпроводниках. // Журн. Физ. Химии. - 1997. - т. 71. - Ґ6. - с. 1048 - 1051.

19. А.М. Токмачев, А.Л. Чугреев. Эффективное кристаллическое поле для расчета возбуждений d-электронов в комплексах переходных металлов. Хим. Физика. - 1999. - т. 18. - Ґ1. - с. 80 - 87.

20. A.V. Sinitsky, M.B. Darkhovskii, A.L. Tchougréeff, and I.A. Misurkin. Effective Crystal Field for Trivalent First Transition Row Ions. // Int. J. Quant. Chem. - 2002. - v. 88. - Ґ4. - p. 370 - 379.

21. М.Б. Дарховский, А.Л. Чугреев. Интерпретация и расчет параметров модели углового перекрывания орбиталей на основе локального метода эффективного кристаллического поля. // Журн. Физ. Химии. - 2000. - т. 74. - Ґ2. - с. 360 - 367.

22. А.М. Токмачев, А.Л. Чугреев. Полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул с учетом парной корреляции электронов. // Журн. Физ. Химии. - 1999. - т. 73. - Ґ2. - с. 320 - 331.

23. 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.

24. A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff. Semiempirical implementation of strictly localized geminals for analysis of molecular electronic structure. // J. Comp. Chem. - 2001. - v. 22. - Ґ7. - p. 752 - 764.

25. 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. - Ґ3. - p. 358 - 365.

26. A.L. Tchougréeff and A.M. Tokmachev. Physical Principles of Constructing Hybrid QM/MM Methods. // J. Comp. Meth. Sci. Eng. - 2002. - v. 2. - Ґ3s-4s - p. 309 - 314.

27. Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. Ionization potentials within semiempirical APSLG approach. // Int. J. Quantum Chem. - 2001. - v. 85. - Ґ3. - p. 109 - 117.

28. A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff, Generic molecular mechanics as based on local quantum description of molecular electronic structure. // Int. J. Quantum Chem. - 2002. - v. 88. - Ґ4. - p. 403-413.

29. A.L. Tchougréeff and A.M. Tokmachev, Molecular mechanics of sp^3 carbon. // Int. J. Quant. Chem. - 2003. - v. 96. - Ґ2. - p. 175 - 184.

30. A.L. Tchougréeff. SO(4) Group and Deductive Molecular Mechanics. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. - 2003. - v. 630. - Ґ1. - p. 243 - 263.

31. A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Effective Electronic Hamiltonian for Quantum Subsystem in Hybrid QM/MM Methods as Derived from APSLG Description of Electronic Structure of Classical Part of Molecular System. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. - 2000. - v. 506. - Ґ1. - p. 17 - 34.

32. A.L. Tchougréeff. Quantum mechanical models in catalysis. // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - v. 57. - Ґ3. - p. 903 - 912.

33. A.L. Tchougréeff. Quantum mechanical models for organometallic reactivity. // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - v. 58. - Ґ1. - p. 67 - 84.

34. А.Л. Чугреев. Квантово-механические модели в катализе. // Изв. РАН Сер. Хим. - 1996. - Ґ3. - с. 545 - 550.

35. А.Л. Чугреев, Ю.В. Гулевич, И.А. Мисуркин, И.П. Белецкая. Модель внедрения CO в комплексах переходных металлов. // Металлорг. Химия. - 1988. - т. 1. - Ґ5. - с. 1159 - 1164.

36. A.L. Tchougréeff, Ju. V. Gulevich, I.A. Misurkin, I.P. Beletskaya. A Model for CO Insertion in Transition Metal Complexes. // J. Organomet. Chem. - 1993. - v. 455. - Ґ. - p. 261 - 270.

37. А.М. Токмачев, А.Л. Чугреев. Метод расчета электронных состояний комплексов переходных металлов содержащих химически активные лиганды. // Журн. Физ. Химии. - 2000. - т. 74. - Ґ1. - с. 66 - 70.

38. A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Effective Hamiltonian Approach to Catalytic Activity of Transition Metal Complexes. // Int. J. Quant. Chem. - 2001. -v. 84. - Г1. - p. 99 - 109.