НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. Л.Я. КАРПОВА

На правах рукописи

ЧУГРЕЕВ Андрей Львович

ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

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

Москва – 2004

DIVIDE ET IMPERA

Оглавление

Введение **6**

Глава 1. Гибридные методы расчета сложных молекулярных систем **15**

1.1 Формальный вывод гибридного метода 18

1.1.1 Приближение групповых функций 23

1.1.2 Электронная структура сложной системы 26

1.1.3 Поверхность потенциальной энергии сложной системы 35

1.2 Анализ проблем гибридных методов 42

Глава 2. Эффективный гамильтониан кристаллического поля. **61**

2.1 Методы описания электронной структуры КПМ 62

2.1.1 КПМ в стандартных методах КХ (ССП) 64

2.1.2 Теория кристаллического поля 76

2.2 Метод эффективного гамильтониана и электронная структура КПМ 84

2.3 Электронное строение и *d*-*d* спектры КПМ. 91

2.4 Локальная версия ЭГ/КП и параметры МУП 116

Глава 3. Полуэмпирическая квантовая химия в приближении АПСЛГ. Методы линейного роста. **126**

3.1 Локальное описание электронной структуры органических молекул. 128

3.1.1 Локальные ОЭС и КХ методы линейного роста . 130

3.2 Параметры электронной структуры и энергия молекулярной системы в приближении АПСЛГ 137

3.3 Полуэмпирические реализации приближения АПСЛГ . 146
3.3.1 Метод APSLG-MINDO/3 146
3.3.2 Семейство методов APSLG-NDDO 150
3.4 Потенциалы ионизации в приближении АПСЛГ 155
3.5 Общие свойства полуэмпирических реализаций АПСЛГ 160
3.5.1 Вычислительная эффективность полуэмпирических методов АПСЛГ 161
3.5.2 Химические концепции и методы АПСЛГ 163

Глава 4. Квантовохимический вывод молекулярной механики. Дедуктивная молекулярная механика 171
4.1 Приближения АПСЛГ и механистические модели ППЭ. 176
4.1.1 Трансферабельность матричных элементов плотности в приближении АПСЛГ. 176
4.1.2 Структура гибридизационного многообразия . . 178
4.1.3 Дедуктивные механистические модели ППЭ. . . 180
4.2 Соотношение дедуктивной и стандартной молекулярной механики. 200

Глава 5. Приближение АПСЛГ и гибридные методы. 221
5.1 ДММ и ГО пограничных атомов в гибридных QM/MM методах. 223
5.1.1 Влияние КХ подсистемы на ММ подсистему. . . 223
5.1.2 Влияние ММ подсистемы на КХ подсистему. . . 228
5.2 Эффективный гамильтониан электронов реакционного центра при АПСЛГ описании среды. 229

Глава 6. Анализ ППЭ каталитических комплексов переходных металлов. Феноменологическая квантовая теория перегруппировок лигандов. 238

6.1 Феноменологическая квантовохимическая теория внутрисферных перегруппировок координированных лигандов. 239
6.2 Примеры анализа каталитической активности с использованием феноменологической теории внутрисферных перегруппировок. 249
6.2.1 Реакции запрещенные правилами Вудворда-Гофмана. Изомеризация квадрициклана в норборнадиен. . 251
6.2.2 Реакции контролируемые обменным отталкиванием. Внедрение CO по связи металл-лиганд. . . 257
6.3 Оценка ЭГЭ РЦ ККПМ и ЭП внутрисферной перегруппировки. 264
Выводы **274**
Литература **279**

Введение

Моделирование поведения сложных молекулярных систем находится за пределами возможностей стандартных (*ab-initio* и полуэмпирических) методов квантовой химии (КХ). Их применение 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 при описании химических реакций органических и неорганических веществ в растворах и других конденсированных фазах необходимо разрабатывать эффективные методы расчета и моделирования ППЭ сложных систем.

В литературе представлены две группы подходов, которые могли бы помочь обойти проблему катастрофического роста потребности в вычислительных ресурсах при моделировании сложных систем. Это, во-первых, КХ методы, чьи требования к вычислительным ресурсам растут с ростом размеров системы лишь линейно ($O(N)$-методы). Во-вторых, это гибридные схемы, позволяющие 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.

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. С принципиальной точки зрения 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.

Для достижения поставленной цели были проведены следующие исследования:

- проведен анализ существующих теоретических методов описания электронной структуры сложных молекулярных систем;

- исследована применимость методов эффективного гамильтониана и групповых функций к описанию электронной структуры и поверхностей потенциальной энергии сложных молекулярных систем;

- созданы эффективные процедуры расчетов электронной структуры комплексов переходных металлов с органическими лигандами и исследованы спектры возбуждения их d-оболочек;

- исследовано локальное описание электронной структуры органических молекул с точки зрения его использования для развития и программной реализации КХ методов линейного роста;

- исследована переносимость (трансферабельность) параметров электронной структуры, характерных для развитого метода линейного ро-

ста, исследована возможность вывода механистической модели поверхности потенциальной энергии органических молекул из квантовохимического описания их электронной структуры, получены явные выражения для силовых полей стандартной молекулярной механики и проведена независимая оценка их параметров;

- исследованы особенности электронной структуры комплексов переходных металлов с химически изменяющимися лигандами, определяющие их каталитическую активность.

- аналитически и численно исследованы стадии перегруппировки координированных реагентов в координированные продукты, протекающие в координационной сфере иона переходного металла;

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 электронной структуры сложных молекулярных систем, использующих разные способы приближенного описания для разных частей системы.

2. Разработаны методы расчета электронного строения и геометрии органических молекул, основанные на локальном коррелированном описании их электронной структуры. 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 гибридных орбиталей.

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

5. Развита феноменологическая квантовомеханическая теория поверхностей потенциальной энергии реакций, протекающих в координационной 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 расчета электронной структуры органических молекул и комплексов переходных металлов (в том числе и с химически трансформирующимися лигандами).

2. Разработанные программы и методики расчетов, лежащие в их основе, 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. 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 38 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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (352 наименования). Она изложена на 323 страницах, и содержит 12 таблиц и 16 рисунков.

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель проведенных исследований. Большое разнообразие затронутых в диссертации вопросов исключает возможность написания общего обзора. Поэтому мы ограничимся лишь приведенными краткими замечаниями, а информацию о положении дел в области расчетов и моделирования конкретных классов сложных систем приведем во вводных разделах каждой из глав диссертации.

В главе 1 приведен формальный вывод гибридного метода расчета электронной структуры и ППЭ сложной системы. С точки зрения этого вывода дан обзор проблемы расчета электронной структуры и моделирования поверхностей потенциальной энергии сложных молекулярных систем гибридными методами и проанализированы их трудности и противоречия.

В главе 2 теория эффективного гамильтониана применена к исследованию электронной структуры комплексов переходных металлов. Описаны результаты применения основанного на этой теории оригинального полуэмпирического метода к широкому кругу комплексов.

В главе 3 построено семейство полуэмпирических методов расчета электронной структуры органических молекул, обладающее свойством линейной зависимости необходимых вычислительных ресурсов от размера системы, использующее пробную волновую функцию электронов в виде антисимметризованного произведения строго локальных геминалей и рассмотрены результаты его применения.

В главе 4 предложено альтернативное механистическое описание поверхностей потенциальной энергии (молекулярного потенциала) – дедуктивная молекулярная механика. Она последовательно выведена из квантовомеханического описания электронной структуры молекулярной системы. Также получены формулы и численные оценки параметров классических силовых полей стандартной молекулярной механики.

В главе 5 последовательно проведено разделение сложной системы на части: реакционный центр и инертную среду и построен эффективный гамильтониан электронов реакционного центра, при дополнительном предположении, что электронная структура среды описана методами главы 3.

В главе 6 предложена феноменологическая теория химических пре-

вращений лигандов в координационной сфере комплексов переходных металлов. Она и основанный на ней расчетный метод применены к исследованию задач теории каталитической активности.

В конце каждой главы сформулированы краткие выводы из описанных в ней исследований. Они суммированы в конце диссертации в разделе гОсновные результаты и выводыЄ.

Глава 1. Гибридные методы расчета сложных молекулярных систем

Один из наиболее общих методов исследования окружающего нас мира состоит в его разделении на понятные части. Как философский принцип он был впервые явно сформулирован Рене Декартом в его "Рассуждении о методе" [1] ("Разделить каждое из рассматриваемых мною затруднений на столько частей, насколько возможно и сколько потребуется для лучшего их разрешения"). Разбиение на части имеет два аспекта: технический, направленный на то, чтобы облегчить проведение вычислений, разделяя переменные, описывающие исследуемую систему, и понятийный, имеющий своей целью развитие качественных представлений т.е. идентификацию таких понятий, которые описывали бы систему в адекватных терминах (в том числе и количественно). Понятно, что описание системы со сложными взаимодействиями между элементами при помощи независимых переменных будет неизбежно приблизительным. Искусство здесь состоит в том, чтобы выбрать эти переменные так, чтобы в их терминах приближенное описание было приемлемым.

Применительно к задачам об электронной структуре молекулярных систем неоднократно подчеркивалась роль качественных представлений и объяснений. В этой связи В.А. Фок [2, 3] обсуждал проблему соотношения между ґточным решениемЄ и ґприближенным объяснениемЄ. Он отмечал, что приближение (точнее – общий вид приближенной пробной функции) задает систему качественных понятий (ограниченный набор переменных), которая может использоваться для интерпретации результатов расчетов и объяснения экспериментов.

С вычислительной точки зрения ситуация видится несколько иначе. Разделение электронных переменных заключается в ограничении вида волновой функции *всех* электронов антисимметризованным произведением функций меньшего числа электронов [4] (в пределе – одного). На ранней стадии развития теории такая ситуация описывалась при помощи представления о "хромофорах" – т.е. определенных частях молекулы, отвечающих за *цвет* вещества. Такой подход вовсе не был таким уж наивным, каким он может показаться сегодня, так как позволял рассматривать задачу при помощи ограниченного числа переменных одного лишь хромофора и учитывать воздействие окружения как слабое возмущение. В силу вариационного принципа Ритца достижение точных численных результатов требует использования пробной волновой функции как можно более общего вида – линейной комбинации всех допустимых принципом Паули (анитисимметризованных) произведений. Более формально можно сказать, что в многоэлектронных системах, какими являются молекулярные системы, существенны отличия точной волновой функции от ее приближенного вида с разделенными переменными (антисимметризованного произведения функций частей системы) или иными словами – корреляции. При этом, делая акцент на роли качественных представлений, C.A. Coulson [5] отмечал, что ґточность [квантовохимических расчетов] достается очень дорогой ценойЄ поскольку ґ*ab initio*-нисты часто принуждены оставить все принятые химические представления и простые качественные картины в своих результатахЄ. Вследствие этого точное предсказание и объяснение приобретают тенденцию стать взаимоисключающими, поскольку ґлюбое объяснение – т.е. ответ на вопрос "*почему*" должен быть дан в рамках тех понятий, которые представляются адекватными или подходящими. Поэтому оно [объяснение] не должно сводиться к тому, что "компьютер посчитал, что $D(\mathrm{H}-\mathrm{F}) >>$

D(H – H)", поскольку такое утверждение вообще не является объяснением, а лишь подтверждает экспериментальный фактЄ. Акцентируя в большей степени вычислительную (ґ*ab initio*-нистскуюЄ) точку зрения K. Ruedenberg пишет [6, 7]: ґЗдесь мы хотим сделать короткое замечание, что не было предпринято попыток для того, чтобы установить возможно ли вообще количествено вывести из точной волновой функции (или добросовестного приближения к ней) такое разбиение энергии, которое оправдывало бы какие-либо попытки качественного понимания или интерпретацииЄ. И далее: ґРезультаты [таких попыток] скорее указывают, что априорное наложение формальных ограничений на волновые функции ради облегчения интерпретации может оказаться ловушкой, которой надо избегатьЄ. Налицо, таким образом, определенное противоречие: интерпретация невозможна без наложения априорных ограничений на вид используемой волновой функции; любая интерпретация отвечает определенному выбору такого вида волновой функции молекулярной системы, который допускает необходимые химические понятия. Количественное согласие, напротив, требует отказа от каких бы то ни было ограничений на вид пробной волновой функции.

Как правило, в литературе выход из противоречия между расчетом и интерпретацией сводится к тому, что результаты расчета (численного эксперимента) *a posteriori* интерпретируются в терминах подходящей феноменологической волновой функции. При этом интерпретация оказывается чем-то вроде "небесплатного" приложения: она требует определенных в том числе иногда и вычислительно дорогостоящих усилий, никак не изменяя сам ответ. Поэтому в силу такого – по существу внешнего для квантовой химии – фактора как интенсивное развитие в последние десятилетия вычислительных средств доминирующей стала вычислительная точка зрения, ограничивающая задачу

КХ как науки получением некоторых чисел. Проблема заключается в том, что в интересных случаях получение чисел в рамках стандартных процедур КХ оказывается невозможным из-за уже упоминавшихся во Введении вычислительных трудностей. Эта проблема возникает, например, при исследовании сложных систем, когда даже современные вычислительные средства либо не позволяют получить численный ответ, либо он сам становится настолько необозримым (если только не понимать под ответом *одно* число, например энергию), что нет никакой возможности убедиться в его корректности "по построению". Нам представляется более перспективным другой выход: необходимо развивать качественные представления с тем, чтобы научиться проводить расчеты с использованием адекватных изучаемой системе форм волновой функции, допускающих осмысленную и естественную интерпретацию и оценивать величину поправки (ошибки) к энергии (или какому-либо иному наблюдаемому свойству), возникающей из-за сделанных приближений. Это позволит вести весь расчет с относительно малыми вычислительными затратами используя *эффективные гамильтонианы электронов* (ЭГЭ) важных для дела "хромофоров", при том, что дефекты ограниченной формы пробной волновой функции будут учтены в их матричных элементах.

1.1 Формальный вывод гибридного метода

Применим теперь изложенные – очень общие – соображения к рассмотрению сложных т.е. многоатомных и многокомпонентных молекулярных систем с точки зрения выделения адекватных "хромофоров" и описывающих их переменных. Остановимся прежде всего на модели хромофора, отвечающего описанию химических реакций в сложной системе.

Химические превращения локальны. Даже если участвующие в химическом взаимодействии молекулы состоят из большого числа атомов, собственно химические превращения затрагивают только их небольшие фрагменты. Этот факт, очевидно, являющийся основой всей препаративной органической и металлорганической химии, почти не находит отражения в расчетных методах КХ, применяемых в настоящее время. Все они основаны на приближении самосогласованного поля (ССП) или используют его в качестве существенного промежуточного этапа. Электронная структура реагирующих молекул при этом описывается в терминах молекулярных орбиталей (МО), представленных в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) [8], делокализованных по всей молекуле. Разумно было бы описывать разные части молекулярной системы, в которой протекает химическая реакция, с разной степенью детализации: часть системы, затронутая химическим превращением (т.е. та, где разрываются старые химические связи и/или образуются новые – реакционный центр – РЦ, играющий роль хромофора при описании химической реакции), должна быть описана методами КХ, т.е. так, чтобы отразить существенное изменение ее электронной структуры. При описании остатка молекулярной системы, где химические связи (а значит, и электронная структура) не изменяются (или изменяются несущественно) достаточно воспроизвести относительно малые изменения потенциальной энергии при небольших изменениях длин связей и валентных углов, сопровождающих собственно химическую реакцию. Последняя задача может быть решена, например, при помощи методов ММ [9], а вся схема может быть реализована при условии, что удастся отделить электронные переменные, связанные с химической реакцией, от переменных, описывающих окружение.

Изложенные выше соображения, разумеется, давно и хорошо из-

вестны. Достаточно вспомнить уже упоминавшиеся представления о хромофорах, наиболее известным примером которых на протяжении десятилетий были сопряженные системы π-электронов, рассматривавшихся отдельно от остальных. Эти же соображения широко используются при КХ анализе реакций в конденсированной фазе [10, 11], когда для описания электронной структуры растворенных реагентов применяется какой-либо КХ метод, а для описания растворителя и его взаимодействия с реагентами применяется ММ или еще менее детальное представление растворителя в виде диэлектрика с полостью (континуальная модель диэлектрика см. [12, 13] и ссылки там). Такой подход вполне разумен, до тех пор пока химические связи между РЦ и окружением отсутствуют. В качестве других примеров использования "хромофоров" (хотя бы и не называемых так) можно привести учет только валентных электронов в полуэмпирических методах [14], конструирование эффективных потенциалов групп (фрагментов), которые моделируют воздействие окружения на часть молекулы [15–17], описываемую КХ, а также использование кластерного приближения, примененительно к задачам гетерогенного катализа и адсорбции [18]. В этих случаях ситуация осложняется (как и в случае ферментативных реакций или реакций молекул с объемными инертными заместителями) наличием ковалентных связей (или других сильных взаимодействий) между РЦ и инертным окружением. На протяжении десятилетий стандартный образ действий в такой ситуации состоял в том, чтобы рассчитывать при помощи точных (вплоть до *ab initio*) методов КХ доступный для такого рода расчетов малый фрагмент реальной системы, а затем сопоставлять полученные результаты с экспериментальными данными – т.е. по существу – игнорировать наличие окружения. Примером может служить обзор K. Morokum'ы [19], где авторы моделируют методами *ab initio* реакции комплексов Pd с разнообраз-

ными фосфинами PR_3, используя вместо реальных молекул модельные комплексы с PH_3. Результаты расчетов при этом сопоставляются с экспериментальными, несмотря на то, что последние довольно чувствительны к природе R.

Со временем было, однако, осознано, что в случаях, подобных описанному, наличие окружения невозможно игнорировать. Сложилось представление, что электронную структуру РЦ необходимо достаточно точно рассчитывать при помощи методов КХ, тогда как для описания, например, белка достаточно метода ММ, использующего "классические" силовые поля для моделирования зависимости потенциальной энергии "неинтересной" части системы от ее геометрии. (В контексте теории сопряженных π-систем аналогичный прием восходит к работе [20] 1937 года). Такие методы получили название гибридных QM/MM методов [21–27]. QM/MM моделирование является частью еще более общего подхода, основанного на комбинации разнородных описаний (в том числе и квантовомеханических) для частей сложной молекулярной системы.

Хотя само предположение [21–47] о том, что полная энергия сложной молекулярной системы имеет вид какой-то комбинации КХ и ММ вкладов, и представляется весьма правдоподобным, использующие его подходы, имеющиеся в литературе, представляют собой *ad hoc* процедуры, в которых форма и характер взаимодействия частей системы, описываемых КХ и ММ методами, не имеют четкого обоснования. Ни само это предположение, ни параметризуемые разными авторами формулы сшивки 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. На самом деле выделение в системе РЦ является нетривиальным

вследствие очень общего принципа квантовой механики, называемого принципом несепарабельности [48], в соответствии с которым состояния РЦ и окружения являются запутанными (entangled). Неучтенная запутанность состояний частей системы и является причиной появления в гибридных методах многочисленных несогласованностей (см. ниже и наш обзор [315]). Поэтому в самом QM/MM сообществе отношение к предмету можно характеризовать как "осторожное". Так W. Thiel заметил в своем докладе [49], что при проведении конкретных расчетов следует стараться сделать квантовую подсистему как можно больше. Ясно, что такой подход не имеет особого смысла, хотя, скорее всего, и позволяет замаскировать ошибки, связанные с неправильным описанием межподсистемной границы. Аналогично K. Morokuma в своем докладе [50] рекомендует при использовании гибридных схем IMOMO, IMOMM и др. проводить калибровку таким образом, чтобы ошибки используемых для разных частей сложной системы приближенных схем компенсировали друг друга. В этой связи можно только удивляться, что тот же автор в общем плане настаивает на применении *ab initio* методов.

Подход к гибридным методам, предлагаемый в настоящей диссертации, отличается методологически. Мы рассматриваем границу между частями системы так, чтобы получить осмысленные оценки взаимодействий между физически выделенными компонентами сложной системы. Для выполнения этой программы, мы в работах [316,317], отправляясь от полного гамильтониана молекулярной системы, выполнили приближенное разделение электронных переменных и построили эффективный гамильтониан электронов (ЭГЭ) РЦ и ППЭ сложной системы. С использованием этого результата можно разобраться в том многообразии рецептов QM/MM процедур, которое имеется в литературе. На этом пути мы выявим источники проблем известных в лите-

ратуре гибридных методов и предложим способы их решения. Прежде чем перейти к формальным выкладкам напомним основные определения и свойства приближения групповых функций [51–54], которые понадобятся нам при их проведении.

1.1.1 Приближение групповых функций

Приближение групповых функций (ГФ), предложенное МакВини [51–54], представляет собой наиболее общую конструкцию, позволяющую разделить электронные переменные в задачах КХ. Следуя МакВини, предположим, что система состоит из "различимых" подсистем $A, B, C, \ldots$, каждой из которых принадлежит определенное число электронов $N_A + N_B + N_C + \ldots = N$. Функция вида:

$$\begin{aligned} \psi(x_1, \ldots, x_N) &= \mathcal{A}\left[\psi^A(x_1, \ldots, x_{N_A})\psi^B(x_{N_A+1}, \ldots, x_{N_A+N_B})\ldots\right] = \\ &= \psi^A(x_1, \ldots, x_{N_A}) \wedge \psi^B(x_{N_A+1}, \ldots, x_{N_A+N_B}) \wedge \ldots = \\ &= \bigwedge_{m=1}^{M} \psi^m \end{aligned} \tag{1.1}$$

где $\mathcal{A}$ обозначает оператор антисимметризации (проекционный оператор на полностью антисимметричное неприводимое представление группы подстановок N электронов) в координатном представлении, называется групповой функцией. Волновая функция приближения ССП, очевидно, есть частный случай ГФ, в которой каждая заполненная молекулярная спин-орбиталь играет роль функциии группы для единственного занимающего ее электрона.

Волновая функция вида (1.1) является собственной для гамильтониана

$$H^0 = H_A + H_B + H_C + \ldots$$

с выключенными взаимодействиями между подсистемами с собственным значением:

$$E = E_A + E_B + E_C + \ldots$$

Последнее соотношение имеет место в том случае, если каждая из функций групп ψ^m является собственной для соответствующего гамильтониана с собственным значением E_m.

Круг систем, к которым приближение ГФ применимо, достаточно широк, в чем можно убедиться при детальном анализе. Заметим, что ГФ (1.1) обладает следующим свойством симметрии: она является собственной функцией для каждого из операторов числа частиц $\hat{N}_A, \hat{N}_B, \hat{N}_C, \ldots$ с собственными значениями $N_A, N_B, N_C, \ldots$, соответственно. Каждый из упомянутых операторов числа частиц в подсистемах, очевидно, коммутирует с гамильтонианом H^0, определенным выше. Для того, чтобы описание в терминах *какой-либо* ГФ было приемлемым, достаточно лишь, чтобы существовал набор операторов чисел электронов:

$$\hat{N}_m;\ \sum_m \hat{N}_m = \hat{N}$$

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

$$\begin{gathered} \forall m \left[\hat{N}_m, H^0\right] = 0; \\ H = H^0 + V, \end{gathered} \tag{1.2}$$

где значок $\forall$ (квантор всеобщности) сокращает выражение "для всех". Приближение ГФ применимо при условии, что слабым является "взаимодействие" V, определенное по отношению к части H^0 гамильтониана H, симметричной относительно группы, порожденной генераторами $\hat{N}_m$. Набор операторов числа частиц более ничем не ограничен. Это (а не требование "различимости") и задает естественное разбиение системы на подсистемы.

Алгебраическое приближение [55] позволяет продвинуться несколько дальше в конструировании группового разбиения. Действительно, предположим, что сомножители в (1.1) удовлетворяют дополнитель-

ному условию сильной ортогональности:

$$\int \Phi_r^{R*}(x_1, x_2 \dots x_i \dots x_{N_R}) \Phi_s^S(x_1, x_2 \dots x_i \dots x_{N_S}) dx_i = 0 \quad \forall i \leq \min(N_R, N_S), \tag{1.3}$$

где x_i – координаты электрона, включающие проекцию спина. Согласно теореме сепарабельности [56] условие сильной ортогональности равносильно утверждению, что полное пространство одноэлектронных состояний (ОЭС) L системы разбито на ортогональные подпространства:

$$L = \bigoplus_m L_m = \bigoplus_m \operatorname{Im} P_m$$
$$\sum_m P_m = 1; P_m P_n = \delta_{mn} P_m$$
$$\operatorname{Im} P_m \cap \operatorname{Im} P_n = \{0\}, m \neq n;$$
$$\dim \operatorname{Im} P_m \geq N_m,$$

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

$$\hat{N}_m = \sum_{i=1}^{\dim L_m} \mathsf{v}_{m_i}^+ \mathsf{v}_{m_i}, \tag{1.4}$$

где $\mathsf{v}_{m_i}^+ (\mathsf{v}_{m_i})$ суть операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|v_{m_i}\rangle$, мы получаем требуемое разложение. Таким образом, приближение ГФ может быть эквивалентно переформулировано как утверждение о постоянстве чисел электронов в определенных ортогональных подпространствах пространства ОЭС. Переменными, описывающими поведение электронов в рамках алгебраического прибли-

жения являются, во-первых, числа заполнения ОЭС (характеризующие базисные детерминанты Слэтера) и коэффициенты разложения функций Φ^m каждой из групп по ним. Если волновая функция системы записана в виде ГФ (1.1), то переменные, относяшиеся к разным подпространствам, очевидно, разделены.

1.1.2 Электронная структура сложной системы

Приступим теперь к формальному построению гибридного метода. Предположим, что со сложной молекулярной системой связан набор локальных ОЭС, которые могут быть разбиты на два класса: состояния, относящиеся к РЦ (R-состояния), и состояния, относящиеся к среде (M-состояния). Полный электронный гамильтониан молекулярной системы $H(q)$, зависящий от координат q всех ядер как от параметров, в представлении вторичного квантования по отношению к указанному базису ОЭС распадается на три слагаемых:

$$H(q) = H_R(q) + H_M(q) + V(q), \tag{1.5}$$

где $H_R(q)$ содержит только произведения ферми-операторов ОЭС R-системы, $H_M(q)$ содержит только произведения ферми-операторов ОЭС M-системы, а $V(q)$ содержит только смешанные произведения ферми-операторов ОЭС R- и M-систем. Для упрощения мы ограничимся только операторами взаимодействия, включающими перенос лишь одного электрона между группами (резонансное взаимодействие) и частью двухэлектронного взаимодействия, сохраняющей число электронов в группах. Тогда оператор взаимодействия в (1.5) примет вид:

$$\begin{aligned} V(q) &= V^r(q) + V^c(q), \\ V^r(q) &= \sum_{r\in R, m\in M} v^r_{rm}(q)(\mathsf{r}^+\mathsf{m} + \mathsf{m}^+\mathsf{r}) \\ V^c(q) &= \sum_{rr'\in R, mm'\in M} (rr' \mid\mid mm')\mathsf{r}^+\mathsf{m}^+\mathsf{m}'\mathsf{r}' \end{aligned} \tag{1.6}$$

Здесь $(rr' \,||\, mm')$ суть приведенные матричные элементы электрон-электронного взаимодействия:

$$(rr' \,||\, mm') = (rr' \mid mm') - (rm' \mid mr')$$

Такое представление гамильтониана молекулярной системы является совершенно общим. Оно отличается от разбиения гамильтониана (1.2), так как в терминах (1.2) только V^r представляет собой взаимодействие, так как V^c по предположению не изменяет числа электронов в группах. Столь же общим является представление N-электронных волновых функций всей системы в виде разложения по обобщенным ГФ (ОГФ) [57, 58, 318–320]:

$$\Psi_k = \sum_n \sum_{\rho,\mu} C^k_{\rho\mu}(n) \Phi^R_\rho(n) \wedge \Phi^M_\mu(N-n) \tag{1.7}$$

где $\Phi^R_\rho(n)$ есть ρ-тая n-электронная функция, в которой заполнены только R-состояния, $\Phi^M_\mu(N-n)$ есть μ-тая $(N-n)$-электронная функция, в которой заполнены только M-состояния. Коэффициенты $C^k_{\rho\mu}(n)$ должны быть определены из решения задачи на собственные значения оператора $H(q)$.

Разделение электронных переменных РЦ и среды достигается при помощи проецирования по Лёвдину точных волновых функций (1.7) полной системы R $\oplus$ M на подпространство ГФ (1.1) специального вида. Интуитивному представлению о молекулярной системе, объединяющей РЦ, чья электронная структура существенно зависит от ядерных координат, и среду, чья электронная структура не меняется в широком интервале изменения координат ядер, отвечают определенные ограничения на вид ее электронной волновой функции. Во-первых, число электронов как в R- так и в M-системах остается неизменным (N_R и $N_M = N - N_R$, – хорошие квантовые числа) для низких энергий. Во-вторых, низшие собственно электронные возбуждения (не меняющие чисел частиц в подсистемах) затрагивают только R-систему (РЦ),

тогда как возбуждения в М-системе (среде) имеют значительно более высокую энергию. Этим условием гарантируется то, что при всех химических превращениях, затрагивающих РЦ, и всех изменениях геометрии системы, сопровождающих эти превращения, электронное состояние среды остается, в принципе, неизменным – т.е. не происходит пересечения электронных термов среды. Дополнительным ограничением на состояние М-электронов, отвечающим представлению об относительно инертной среде, является требование, чтобы она не содержала неспаренных электронов. В то же время на волновую функцию R-системы никаких ограничений не налагается.

Перечисленным требованиям можно удовлетворить, используя N-электронные волновые функции молекулярной системы в приближении ГФ [53, 54] вида:

$$\Psi_\rho = \Phi_\rho^R \wedge \Phi_0^M \tag{1.8}$$

где $\Phi_\rho^R(N_R)$ – ρ-тая собственная функция N_R электронов РЦ, $\Phi_0^M(N_M)$ – волновая функция основного состояния N_M электронов среды в присутствии РЦ. Отличие функций вида (1.8) от точных функций (1.7) состоит в устранении суперпозиции состояний с разным числом электронов в R- и М-подсистемах (т.е. заменой суммирования по n в (1.7) слагаемым $n = N_R$) и замене всевозможных электронных состояний среды на одно состояние (замена суммирования по μ на $\mu = 0$).

Для устранения суммирования по n рассмотрим проекционный оператор P на состояния с N_R электронами на ОЭС R-системы и N_M электронами на ОЭС М-системы. Действуя на состояния вида (1.7), он отсекает все слагаемые с распределениями электронов между подсистемами, отличающимися от заданного. Базисные состояния в подпространстве $\mathrm{Im}\, P$ имеют вид:

$$\Phi_\rho^R(N_R) \wedge \Phi_\mu^M(N_M) \tag{1.9}$$

Матричные элементы оператора $V^r(q)$ обращаются в нуль для лю-

бой пары состояний в подпространстве $\mathrm{Im}\, P$. Учет вкладов состояний с переносом электронов между R- и M-системами достигается переходом к эффективному гамильтониану, действующему в пространстве $\mathrm{Im}\, P$, растянутом функциями (1.9), при помощи парционирования по Лёвдину [59, 60]:

$$\begin{gathered} H^{\mathrm{eff}}(q,E) = PH_R(q)P + PH_M(q)P + PV^c(q)P + PV^{rr}(q,E)P, \\ V^{rr}(q,E) = V^r(q)Q(E - QH_0Q)^{-1}QV^r(q), \end{gathered} \tag{1.10}$$

где

$$H^0(q) = H_R(q) + H_M(q) + V^c(q)$$

есть часть гамильтониана H, коммутирующая с $\hat{N}_R$ (и/или эквивалентно с $\hat{N}_M$ т.к. $\hat{N} = \hat{N}_R + \hat{N}_M$, $\left[\hat{N}, H^0\right] = 0$,), а $Q = 1 - P$ есть проекционный оператор на ортогональное дополнение к $\mathrm{Im}\, P$. Тем самым точный гамильтониан, действующий в полном пространстве функций, спроецирован на подпространство $\mathrm{Im}\, P$, а межгрупповые переносы электронов, нарушавшие разделение электронных переменных, учтены поправочным слагаемым (эффективным взаимодействием) $V^{rr}(q,E)$, содержащим резольвенту оператора $H^0(q)$ в подпространстве $\mathrm{Im}\, Q$. Собственные значения эффективного гамильтониана (1.10) по построению совпадают с собственными значениями исходного точного гамильтониана.

Приближение вида (1.8) к основному состоянию эффективного гамильтониана (1.10) можно определить в самосогласованном приближении. В его рамках функции-сомножители Φ_0^R и Φ_0^M удовлетворяют системе уравнений на собственные значения с эффективными гамильтонианами соответствующих подсистем, каждый из которых зависит

от волновой функции основного состояния другой подсистемы [53, 54]:

$$
\begin{aligned}
H_R^{\text{eff}}(q,E)\Phi_0^R &= E_0^R(q,E)\Phi_0^R \\
H_M^{\text{eff}}(q,E)\Phi_0^M &= E_0^M(q,E)\Phi_0^M \\
H_R^{\text{eff}}(q,E) &= PH_R(q)P + \langle \Phi_0^M \,|PW_{\text{RM}}P|\, \Phi_0^M \rangle \\
H_M^{\text{eff}}(q,E) &= PH_M(q)P + \langle \Phi_0^R \,|PW_{\text{RM}}P|\, \Phi_0^R \rangle \\
PW_{\text{RM}}P &= PV^c(q)P + PV^{rr}(q,E)P
\end{aligned}
\tag{1.11}
$$

Усреднение операторов взаимодействия (они оба являются двухчастичными) по основным состояниям каждой из двух подсистем не затрагивает ферми-операторы, относящиеся к "чужой" подсистеме. Таким образом двухэлектронные операторы $V^c(q)$ и $V^{rr}(q,E)$ после усреднения дают одноэлектронные поправки к гамильтонианам, каждой из подсистем [53, 54]. В свою очередь волновые функции подсистем Φ_0^R и Φ_0^M оказываются вычисленными в присутствии другой подсистемы. Эффективный оператор $H_R^{\text{eff}}(q,E)$ описывает электронную структуру РЦ в присутствии среды, а $H_M^{\text{eff}}(q,E)$ – электронную структуру среды в присутствии РЦ.

Проведенное распределение ОЭС между подсистемами позволяет определить и другие величины, характеризующие состав частей сложной системы. Так, для любого атома A можно определить:

$$
\begin{aligned}
P_A &= P_A^M + P_A^R \\
P_A^R &= \sum_{r \in A \cap R} \langle\langle \mathsf{r}^+\mathsf{r} \rangle\rangle_R \\
P_A^M &= \sum_{m \in A \cap M} \langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m} \rangle\rangle_M \,,
\end{aligned}
$$

где средние

$$
\begin{aligned}
\langle\langle \ldots \rangle\rangle_R &= \langle \Phi_0^R \,|\ldots|\, \Phi_0^R \rangle \\
\langle\langle \ldots \rangle\rangle_M &= \langle \Phi_0^M \,|\ldots|\, \Phi_0^M \rangle
\end{aligned}
$$

вычислены по основным состояниям электронов подсистем. Естественно определить как пограничный такой атом, чьи ОЭС относятся к разным подсистемам. Для них приведенное выше распределение плотно-

стей оказывается содержательным. Остовные заряды атомов распределены между R- и M-системами согласно [61]:

$$Z_A = Z_A^M + Z_A^R \tag{1.12}$$

Условие, определяющее распределение остовного заряда Z_A пограничного атома между R- и M-системами, состоит в том, что остовы подсистем должны быть как можно лучше экранированы "своими" электронами, т.е., чтобы эффективный гамильтониан H_M^{eff} был как можно ближе к гамильтониану свободной M-системы $H_M^0(q)$. Это требование сводится к правилам подсчета числа электронов, основанным на представлении о формальных степенях окисления (см. детали в [61]). Распределены между R- и M-системами и эффективные заряды атомов:

$$\begin{aligned} Q_A &= Q_A^R + Q_A^M \\ Q_A^R &= P_A^R - Z_A^R \\ Q_A^M &= P_A^M - Z_A^M \end{aligned} \tag{1.13}$$

Электронная структура и спектр возбуждений R-системы. Волновая функция электронов R-системы Φ_0^R удовлетворяет уравнению Шредингера с эффективным гамильтонианом $H_R^{\text{eff}}(q, E)$ (1.11), который получается усреднением операторов взаимодействия в (1.10) по основному состоянию M-системы, т.е. по функции Φ_0^M, и действует только на квантовые числа электронов R-системы. В рамках гибридных методов она должна быть вычислена каким-либо КХ методом. Уравнение Шредингера с эффективным гамильтонианом $H_R^{\text{eff}}(q, E)$ имеет множество решений, которые описывают возбужденные состояния R-системы при условии, что M-система заморожена в своем основном состоянии.

Электронная энергия системы, состояние которой выражено волновой функцией вида (1.8), имеет вид [53, 54]:

$$\mathcal{E}_\rho = E_\rho^R + E^M, \tag{1.14}$$

где

$$E_\rho^R = \langle \Phi_\rho^R \left| H_R^{\text{eff}} \right| \Phi_\rho^R \rangle; E^M = \langle \Phi_0^M \left| H_M \right| \Phi_0^M \rangle.$$

В приведенное выражение характеристики подсистем входят несимметрично. Величины E_ρ^R суть электронные энергии R-системы, т.е. собственные значения ее эффективного гамильтониана. Величина E^M есть среднее от затравочного гамильтониана H_M, содержащего в качестве слагаемого неэкранированный потенциал ядер R-системы (см. ниже) по Φ_0^M – собственной волновой функцией эффективного гамильтониана M-системы, в котором потенциал остовов R-системы экранирован ее электронами, и не может быть интерпретирована как электронная энергия M-системы. Вне зависимости от значения E^M разности $E_\rho^R - E_0^R$ можно рассматривать как оценки энергий возбуждений системы, локализованных в R-системе.

Эффективный гамильтониан R-системы. Для того, чтобы получить вид эффективного гамильтониана R-системы, нужного для нахождения Φ_0^R и соответствующих энергий, рассмотрим вклады в эффективный гамильтониан (1.10). Затравочные гамильтонианы РЦ $H_R(q)$ и среды $H_M(q)$, определенные в (1.5) на основании принадлежности входящих в них ферми-операторов к R- и M-системам, оказываются несбалансированными, так как содержат большие одноэлектронные слагаемые, отвечающие притяжению электронов к неэкранированным остовам атомов "чужих" подсистем:

$$\begin{aligned} H_M(q) &= H_M^0(q) + \mathcal{V}_R(q) \\ H_R(q) &= H_R^0(q) + \mathcal{V}_M(q) \\ \mathcal{V}_M(q) = -e^2 \sum_A \frac{Z_A^M}{|r - R_A|} &= -\sum_{\substack{A \\ rr'}} \mathsf{r}^+ \mathsf{r}' V_{rr'}^A Z_A^M \\ \mathcal{V}_R(q) = -e^2 \sum_A \frac{Z_A^R}{|r - R_A|} &= -\sum_{\substack{A \\ mm'}} \mathsf{m}^+ \mathsf{m}' V_{mm'}^A Z_A^R \end{aligned} \tag{1.15}$$

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 гамильтонианах (1.11):

$$\begin{aligned} \delta V_M &= \mathcal{V}_M + \langle\langle V^c\rangle\rangle_M \,, \\ \delta V_R &= \mathcal{V}_R + \langle\langle V^c\rangle\rangle_R \\ H_M^{\text{eff}} &= H_M^0 + \delta V_R + \langle\langle V^{rr}\rangle\rangle_R \\ H_R^{\text{eff}} &= H_R^0 + \delta V_M + \langle\langle V^{rr}\rangle\rangle_M \end{aligned} \tag{1.16}$$

Используя определения эффективных гамильтонианов подсистем (1.11) и разбиения затравочных гамильтонианов (1.16), получаем альтернативный вид ЭГЭ R-системы:

$$H_R^{\text{eff}} = H_R^0 + \delta\tilde{V}_M \tag{1.17}$$

и аналогично для M-системы:

$$H_M^{\text{eff}} = H_M^0 + \delta\tilde{V}_R \tag{1.18}$$

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 (1.17). 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:

$$\langle\langle V^c\rangle\rangle_M = \langle \Phi_0^M \mid V^c \mid \Phi_0^M \rangle \tag{1.19}$$

Подстановка явного выражения оператора кулоновского взаимодействия дает:

$$\begin{aligned} \langle\langle V^c \rangle\rangle_M &= \sum_{rr'} \mathsf{r}^+\mathsf{r}' [\sum_{mm'} (rr' \,||\, mm') \langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}' \rangle\rangle_M] \\ \delta V_M &= \sum_{rr' \in R} \left\{ \sum_{mm' \in M} (rr'||mm') \, \langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}' \rangle\rangle_M - V^A_{rr'} Z^A_M \right\} \mathsf{r}^+\mathsf{r}' \end{aligned} \tag{1.20}$$

Одноэлектронные переносы между подсистемами приводят к появлению в ЭГЭ слагаемого:

$$\begin{aligned} V^{rr}(q,E) &= \sum_{rmr'm'} v_{rm}(q) v_{r'm'}(q) \times \\ &\times [\mathsf{r}^+\mathsf{m} R(E) \mathsf{m}'^+\mathsf{r}' + \mathsf{m}^+\mathsf{r} R(E) \mathsf{r}'^+\mathsf{m}'] \end{aligned} \tag{1.21}$$

Резольвенту $R(E)$ можно представить как:

$$R(E) = \sum_{i \in \mathrm{Im}Q} \frac{|i\rangle\langle i|}{E - E_i} \tag{1.22}$$

Резольвента $R(E)$ отвечает оператору H^0, включающему только кулоновские взаимодействия между подсистемами. Ее полюса E_i суть энергии состояний H^0, отличающихся от состояний подпространства $\mathrm{Im}\, P$ переносом одного электрона между M- и R-системами. Обозначим эти состояния $|i\rangle \in \mathrm{Im}Q$ как $|\mu \to \rho\rangle$ или $|\rho \to \mu\rangle$ соответственно направлению переноса. Энергии в выражении (1.22) определяются величинами потенциала ионизации I_μ, I_ρ и сродства к электрону A_ρ, A_μ подсистем:

$$E_i = \begin{cases} I_\mu - A_\rho - g_{\mu\rho} \\ I_\rho - A_\mu - g_{\rho\mu} \end{cases}, \tag{1.23}$$

где $g_{\mu\rho} = g_{\rho\mu}$ – величины кулоновского взаимодействия электрона и дырки в R- и M-системах. Искомый вклад в ЭГЭ получается при усреднении (1.21) по основному состоянию M-системы:

$$\begin{aligned} \langle\langle V^{rr}(q,E) \rangle\rangle_M \;=\; & \sum_{rr'} \sum_{mm'} v_{rm}(q) v_{r'm'}(q) \times \\ & \times \{ \mathsf{r}^+ \langle\langle \mathsf{m} R(E) \mathsf{m}'^+ \rangle\rangle_M \mathsf{r}' \\ & + \mathsf{r} \langle\langle \mathsf{m}' R(E) \mathsf{m}^+ \rangle\rangle_M \mathsf{r}'^+ \} \end{aligned} \tag{1.24}$$

Условие инертности М-системы предполагает, что энергии состояний с переносом заряда между подсистемами (полюса резольвенты (1.22)) лежат много выше, чем интересующие нас энергии сложной системы. Поэтому для оценки эффективного гамильтониана (1.10) можно положить $E = 0$. Тогда выражение (1.24) принимает вид:

$$\begin{aligned}\langle\langle V^{rr}\rangle\rangle_M &= \sum_{rr'}\sum_{mm'} v_{rm}(q)v_{r'm'}(q)\times \\ &\times\Big\{\sum_{\rho\in \mathrm{Im}\mathcal{O}_R(N_R+1)} \mathsf{r}^{+}\,|\rho\rangle\langle\rho|\,\mathsf{r}' G^{(adv)}_{mm'}(A_\rho)+ \\ &+\sum_{\rho\in \mathrm{Im}\mathcal{O}_R(N_R-1)} \mathsf{r}\,|\rho\rangle\langle\rho|\,\mathsf{r}'^{+} G^{(ret)}_{mm'}(I_\rho)\Big\}\end{aligned} \tag{1.25}$$

где $G^{(ret)}(\epsilon)$ и $G^{(adv)}(\epsilon)$ суть запаздывающая и опережающая одноэлектронные функции Грина М-системы, соответственно, в представлении ОЭС М-системы [62–66].

1.1.3 Поверхность потенциальной энергии сложной системы

Обратимся теперь к основной (с точки зрения обоснования гибридных методов) проблеме: к описанию ППЭ сложной системы [321]. ППЭ $\mathcal{U}(q)$ молекулярной системы есть сумма электронной энергии $\mathcal{E}_0(q)$ (1.14) и межъядерного (межостовного) кулоновского отталкивания $U(q)$:

$$\mathcal{U}(q) = \mathcal{E}_0(q) + U(q) \tag{1.26}$$

С учетом распределения (1.12) ядерных (остовных) зарядов между подсистемами, (1.26) можно записать:

$$\begin{aligned} U(q) &= U_{\mathrm{RM}} + U_{\mathrm{RR}} + U_{\mathrm{MM}}, \\ U_{\mathrm{RM}} &= \sum_{A,B} Z^R_A Z^M_B \Gamma_{AB}, \\ U_{\mathrm{MM}} &= \tfrac{1}{2}\sum_{A,B} Z^M_A Z^M_B \Gamma_{AB}, \\ U_{\mathrm{RR}} &= \tfrac{1}{2}\sum_{A,B} Z^R_A Z^R_B \Gamma_{AB}, \end{aligned} \tag{1.27}$$

где в приближении ZDO можно положить

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

что формально исключает взаимодействие частей остовного заряда одного атома, отнесенных к разным подсистемам, между собой.

Описание электронной структуры системой уравнений (1.11) вполне достаточно в контексте гибридных QM/QM методов, когда какими-либо КХ методами описываются обе части сложной системы. В том же случае, когда речь идет о гибридном методе в узком смысле, т.е. о QM/MM методе, необходимы дальнейшие уточнения. В этом случае описание (1.11) обладает тем существенным недостатком, что все средние считаются вычисленными с волновой функцией Φ_M^0 – решением этой системы при наличии R-системы. Этот результат не кажется особенно привлекательным, т.к. функции Φ_0^M неизвестны, и их явного вычисления в рамках ММ процедуры вообще не происходит. Таким образом, теорию, изложенную выше, следует модифицировать, чтобы использовать наблюдаемые характеристики *свободных* молекул.

Учет электронной структуры M-системы в QM/MM методах В силу сказанного выше необходимо иметь какую-то процедуру оценки либо волновых функций Φ_0^M, либо необходимых средних с их участием. Для этого заметим, что согласно (1.18) оператор H_M^{eff}, определяющий Φ_0^M, близок к H_M^0. В силу предположения об "инертности" M-системы (большие характерные энергии возбуждения) δV_R и $\delta\tilde{V}_R$ можно рассматривать как малые возмущения гамильтониана свободной M-системы H_M^0. Для волновой функции Φ_0^M в первом порядке теории возмущений имеем:

$$\left|\Phi_0^M\right\rangle = \left|\Phi_{00}^M\right\rangle - \sum_{\mu\neq 0} \frac{\left|\Phi_{0\mu}^M\right\rangle \left\langle\Phi_{0\mu}^M\right| \delta\tilde{V}_R \left|\Phi_{00}^M\right\rangle}{E_{0\mu}^M - E_{00}^M}, \tag{1.28}$$

где Φ_{00}^M – собственная функция основного состояния гамильтониана $H_M^0(q)$ свободной M-системы, $\Phi_{0\mu}^M$ – функции ее возбужденных состояний. Подстановка (1.28) приводит к выражению для одноэлектронных

плотностей:

$$\langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}'\rangle\rangle_M = \underbrace{\langle \Phi_{00}^M \mid \mathsf{m}^+\mathsf{m}' \mid \Phi_{00}^M\rangle}_{\langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}'\rangle\rangle_M^{(0)}} - 2\sum_{\mu\neq 0} \frac{\langle \Phi_{00}^M \left|\mathsf{m}^+\mathsf{m}'\right| \Phi_{0\mu}^M\rangle \left\langle \Phi_{0\mu}^M \left|\delta\tilde{V}_R\right| \Phi_{00}^M\right\rangle}{E_{0\mu}^M - E_{00}^M}$$

Их следует использовать при вычислении ЭГЭ R-электронов (1.17) и при расчете энергии системы.

Теперь, когда мы имеем достаточное представление об электронной структуре системы, состоящей из РЦ и среды, обратимся к исследованию ее ППЭ. Добавим к $\mathcal{E}_0(q)$ сумму остовных отталкиваний (1.27), что даст искомую ППЭ сложной системы:

$$\begin{aligned} \mathcal{U} = \\ = U_{\mathrm{RR}} + & \quad (1) \\ + \langle \Phi_0^R \left| H_R^0 \right| \Phi_0^R\rangle + \langle\langle V^{rr}\rangle\rangle + & \quad (2) \\ + \langle\langle V^c\rangle\rangle + \langle \Phi_0^R \left|\mathcal{V}_M\right| \Phi_0^R\rangle + & \quad (3) \\ + \langle \Phi_0^M \left|\mathcal{V}_R\right| \Phi_0^M\rangle + U_{\mathrm{RM}} + & \quad (4) \\ + \langle \Phi_0^M \left| H_M^0 \right| \Phi_0^M\rangle + U_{\mathrm{MM}} & \quad (5) \end{aligned} \tag{1.29}$$

В (1.29) сумма строк (2) и (3) есть среднее $\langle\langle H_R^{\mathrm{eff}}\rangle\rangle_R$ от ЭГЭ R-системы (1.17) по ее/его основному состоянию, т.е. именно то, что обычно вычисляют КХ программы. Оно включает в себя хотя и существенную, но лишь часть взаимодействия между подсистемами, а именно взаимодействие *электронов* R-системы с *зарядовым распределением* M-системы. Напротив, сумма строк (3) и (4) представляет собой полную энергию *кулоновского* взаимодействия E^{coul} между *зарядовыми распределениями* подсистем (в приближении ZDO взаимодействие зарядовых распределений превратится во взаимодействие *эффективных зарядов*). Строка (4) не зависит от волновой функции электронов R-системы. Она (как и строка (1) – отталкивание остовов R-системы) может быть добавлена к ЭГЭ R-системы без изменения получающейся волновой функции. Сама по себе строка (4) представляет собой сильное взаи-

модействие – взаимодействие остовов R-системы с *зарядовым распределением (эффективными зарядами)* M-системы.

Учитывая, что с точностью до второго порядка

$$\langle \Phi_0^M \left| H_M^0 \right| \Phi_0^M \rangle = \underbrace{\left\langle \Phi_{00}^M \left| H_M^0 \right| \Phi_{00}^M \right\rangle}_{E_{00}^M} + \sum_{\mu \neq 0} \frac{\left\langle \Phi_{00}^M \left| \delta \tilde{V}^R \right| \Phi_{0\mu}^M \right\rangle \left\langle \Phi_{0\mu}^M \left| \delta \tilde{V}^R \right| \Phi_{00}^M \right\rangle}{E_{0\mu}^M - E_{00}^M},$$

и, подставляя оценку плотностей $\langle\langle \mathsf{m}^+ \mathsf{m}' \rangle\rangle_M$ по теории возмущений в выражение для среднего кулоновского взаимодействия между электронными распределениями подсистем, получаем:

$$\begin{aligned}
\mathcal{U} = & \\
& U_{\mathrm{RR}} + && (1) \\
& + \langle \Phi_0^R \left| H_R^0 \right| \Phi_0^R \rangle + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle^{(0)} + && (2) \\
& + \langle\langle V^c \rangle\rangle^{(0)} + \langle \Phi_0^R \left| \mathcal{V}_M \right| \Phi_0^R \rangle + && (3) \\
& + \langle\langle \mathcal{V}_R \rangle\rangle^{(0)} + U_{\mathrm{RM}} + && (4) \\
& + E_{00}^M(q) + U_{\mathrm{MM}} + && (5) \\
& - \sum_{\mu \neq 0} \frac{\left\langle \Phi_{00}^M \left| \delta \tilde{V}^R \right| \Phi_{0\mu}^M \right\rangle \left\langle \Phi_{0\mu}^M \left| \delta \tilde{V}^R \right| \Phi_{00}^M \right\rangle}{E_{0\mu}^M - E_{00}^M} && (6)
\end{aligned} \tag{1.30}$$

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:

$$\begin{aligned}
\delta V_R = \sum_{mm' \in M} \left\{ \sum_{rr' \in R} (rr'||mm') \left\langle\left\langle \mathsf{r}^+ \mathsf{r}' \right\rangle\right\rangle_R - V_{mm'}^A Z_R^A \right\} \mathsf{m}^+ \mathsf{m}' \approx \\
\approx \sum_{m \in B} \mathsf{m}^+ \mathsf{m} \sum_{r \in A} \gamma_{AB} Q_A,
\end{aligned}$$

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

$$\sum_{AA'} Q_A^R Q_{A'}^R \sum_{BB'} \gamma_{AB}\gamma_{A'B'} \sum_{\substack{m\in B \\ m'\in B'}} \Pi^M_{mmm'm'}(0), \tag{1.31}$$

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

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

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

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 знания 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 все 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 5.1.

Оценки электронной энергии сложной системы, использованные в выражениях для ППЭ (1.29) и (1.30), можно несколько улучшить. Для этого заметим, что если в качестве сомножителей в базисных функциях (1.9) подпространства $\mathrm{Im}\, P$ использовать весь набор решений само-

согласованной задачи (1.11), то окажется, что эффективный гамильтониан (1.10) имеет ненулевые матричные элементы между основным состоянием (1.11) и базисными состояниями-произведениями подпространства $\mathrm{Im}\, P$, отличающимися от него одновременно двумя сомножителями: тем, который описывает электроны РЦ, и тем, который описывает электроны среды ($\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu,\ \rho, \mu \neq 0$). Они приводят к появлению поправки к энергии, которая должна быть учтена так же, как мы это сделали выше, когда учли взаимодействие состояний с фиксированным распределением электронов и состояний с переносом заряда между подсистемами. Как и раньше рассмотрим проекционный оператор $\mathcal{P}$ на основное состояние сложной системы:

$$\mathcal{P} = \left|\Phi^R_0 \wedge \Phi^M_0\right\rangle\left\langle\Phi^R_0 \wedge \Phi^M_0\right|, \tag{1.32}$$

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

$$\begin{gathered} \mathcal{H}^{\mathrm{eff}}(\omega) = \mathcal{P} H^{\mathrm{eff}} \mathcal{P} + \\ + \mathcal{P} H^{\mathrm{eff}} \mathcal{Q} \mathcal{R}(\omega) \mathcal{Q} H^{\mathrm{eff}} \mathcal{P}, \\ \mathcal{R}(\omega) = (\omega \mathcal{Q} - \mathcal{Q} H^{\mathrm{eff}} \mathcal{Q})^{-1} \end{gathered} \tag{1.33}$$

Первое слагаемое равно энергии $\mathcal{E}_0$, домноженной на $\mathcal{P}$. Второе описывает искомую поправку. Различные слагаемые в H^{eff} по-разному ведут себя при проецировании. С учетом того, что $\mathcal{P}$ проецирует на произведение *собственных* состояний операторов H^{eff}_R и H^{eff}_M (1.11), можно видеть, что:

$$\mathcal{P} H^{\mathrm{eff}} \mathcal{Q} = \mathcal{P} \mathcal{W}_{\mathrm{RM}} \mathcal{Q},$$

где

$$\mathcal{W}_{\mathrm{RM}} = W_{\mathrm{RM}} - \langle\langle W_{\mathrm{RM}} \rangle\rangle_R - \langle\langle W_{\mathrm{RM}} \rangle\rangle_M$$

– приведенный оперетор взаимодействия R- и M-систем, и где:

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

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

С учетом этих замечаний поправка имеет вид:

$$\mathcal{P}\mathcal{W}_{\rm RM}\mathcal{R}(\omega)\mathcal{W}_{\rm RM}\mathcal{P} \tag{1.34}$$

Энергии возбуждений инертной M-системы велики по сравнению с энергиями возбуждений в R-системе. Поэтому можно предположить, что зависимость резольвенты от ω слаба и, что интересующие нас значения ω много меньше, чем полюса резольвенты, которые все лежат по энергии не ниже, чем первое возбуждение в M-системе. Эти соображения позволяют заменить резольвенту $\mathcal{R}(\omega)$ ее значением при $\omega = 0$:

$$\mathcal{R}(0) = -\sum_{\rho,\mu\neq 0} \frac{\left|\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu\right\rangle \left\langle\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu\right|}{E^R_\rho + E^M_\mu}, \tag{1.35}$$

Следуя [54] имеем:

$$\mathcal{R}(0) = \sum_{\rho,\mu\neq 0} \frac{\left|\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu\right\rangle \left\langle\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu\right|}{E^R_\rho + E^M_\mu} =$$
$$= \frac{2}{\pi}\sum_{\rho,\mu\neq 0} \left|\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu\right\rangle \left\langle\Phi^R_\rho \wedge \Phi^M_\mu\right| \int\limits_0^\infty du \frac{E^R_\rho E^M_\mu}{\left((E^R_\rho)^2 + u^2\right)\left((E^M_\mu)^2 + u^2\right)}$$

Ограничиваясь для простоты в (1.34) только приведенным оператором кулоновского взаимодействия

$$\mathcal{V}^c = \sum_{\substack{mm'\in M\\ rr'\in R}} (rr'||mm') \left\{\mathsf{r}^+\mathsf{r}'\mathsf{m}^+\mathsf{m}' - \mathsf{r}^+\mathsf{r}'\left\langle\left\langle\mathsf{m}^+\mathsf{m}'\right\rangle\right\rangle_M - \mathsf{m}^+\mathsf{m}'\left\langle\left\langle\mathsf{r}^+\mathsf{r}'\right\rangle\right\rangle_R\right\},$$

получаем после усреднения по основному состоянию (1.8) следующую поправку к энергии сложной системы:

$$\mathcal{P}\mathcal{V}^c\mathcal{R}\mathcal{V}^c\mathcal{P} = \frac{2}{\pi}\sum_{\substack{rr'\in R\\ pp'\in R}}\sum_{\substack{mm'\in M\\ nn'\in M}} (rr'||mm')\,(pp'||nn') \int\limits_0^\infty du \Pi^R_{rr'pp'}(iu)\Pi^M_{mm'nn'}(iu), \tag{1.36}$$

что есть дисперсионное взаимодействие между подсистемами. Здесь

$$\Pi^R_{rstu}(\omega) = \sum_{\rho\neq 0}\langle\Phi^R_0\left|\mathsf{r}^+\mathsf{s}\right|\Phi^R_\rho\rangle(\omega-\epsilon_\rho)^{-1}\langle\Phi^R_\rho\left|\mathsf{t}^+\mathsf{u}\right|\Phi^R_0\rangle \tag{1.37}$$

есть поляризационный пропагатор R-системы [54].

Таким образом мы получили исчерпывающее описание ППЭ сложной системы (на принятом уровне теории). Полученные теоретические выражения будут использованы в следующем разделе, основанном на нашем обзоре [315], для анализа смысла приближений и рецептов используемых разными авторами при построении гибридных QM/MM методов.

1.2 Анализ проблем гибридных методов

При построении любых гибридных схем авторам приходится так или иначе решать несколько ключевых вопросов. Во-первых, определить переменные, описывающие сложную систему; во-вторых, определить части, на которые следует разделить систему; в-третьих, определить взаимодействия между частями. Эти вопросы объединяют в проблему построения сшивки (junction) между частями системы. В литературе они решаются по большей части интуитивно, без должного обоснования. Между тем необоснованное решение, принятое по каждому из них, приводит к неразрешимым противоречиям. На практике это выглядит как технические нестыковки, для преодоления которых параметрам придаются абсурдные значения. Психологический аспект проблемы состоит в том, что оказываются непродуманными наиболее простые, но при этом фундаментальные вопросы. Например, тот факт, что остается неопределенным набор описывающих сложную систему переменных, не позволяет непротиворечиво разделить систему на части. Действительно, в задаче о ППЭ сложной системы участвуют переменные двух типов: координаты всех ядер системы и координаты электронов. При использовании приближения Борна-Оппенгеймера координаты ядер отделяются и сами ядра могут рассматриваться как класси-

ческие частицы в трехмерном координатном пространстве, допускающие в принципе распределение между частями системы. Но даже если ядра как-то распределены, они не могут рассматриваться отдельно от электронов, причем не только тех, которые хотелось бы рассматривать явно в рамках "квантовой" подсистемы, а *всех* электронов системы, поскольку иначе невозможно обеспечить экранирование зарядов ядер, попадающих в "классическую" область. Поэтому уже на этом этапе необходимо как-то разделить и координаты электронов.

Допустимым способом проведения границы между "квантовой" и "классической" подсистемами в литературе считается ее проведение в координатном пространстве, применяемое, например, в уже упоминавшейся теории реакций в средах [10–12]. При этом подразумевается, что выбранная поверхность в трехмерном пространстве отделяет именно явно рассматриваемые электроны от каких-то других, о которых ничего неизвестно. Согласно [29], если граница проводится в координатном пространстве и при этом необходимо (по геометрическим соображениям) разорвать химическую связь между частью X, для которой предполагается использовать классическое описание, и частью Y, для которой предполагается использовать квантовое описание, то состав части Y определен неоднозначно, так как имеется как минимум три возможности: катион Y^+, анион Y^- и радикал $Y^{\cdot}$. Число электронов в геометрически выделенной квантовой системе, как видно, не является хорошо определенным квантовым числом (сильно флуктуирует), а в последнем случае (радикала) неопределенной оказывается еще и проекция спина. В то же время для применения методов КХ требуется, чтобы число электронов было целым. Геометрическое выделение КХ подсистемы в координатном пространстве не позволяет гарантировать этого в том случае, если между частями системы существуют химические связи. Именно поэтому на молеку-

лярном масштабе длин бессмысленно говорить о каких бы то ни было "границах" в координатном пространстве, ведь на самом деле они ничего не разделяют.

Ощущение серьезного неблагополучия, возникающее из-за неопределенности чисел электронов (или полных зарядов) в частях системы, привело к предложению решить все проблемы разом, заполнив ненасыщенные валентности в квантовой системе искусственно добавленными в систему атомами (обычно, атомами водорода) или группами. Эти попытки материализованы в "промышленных" пакетах [18, 67–69]. Атом, насыщающий связь, оборванную при проведении границы по геометрическим соображениям, называется связевым атомом (link atom). Так за определенность состава "квантовой" системы в смысле числа электронов пришлось заплатить изменением химического состава системы в терминах ядер, а потому подобный метод неизбежно ведет к возникновению существенных артефактов (см. ниже). Схема связевого атома, да и само это понятие, оказываются крайне противоречивыми, так как по замыслу его создателей-программистов на него нагружены самые разные аспекты межподсистемной сшивки. Связевый атом возникает как подсобное средство, служащее для описания пограничного атома. При этом непротиворечивый объект – пограничный атом, оказывается расщеплен между связевым и ММ атомом. Так базис ОЭС, центрированных на связевом атоме, включается в полный базис ОЭС квантовой подсистемы. Он конечно же как-то имитируют поведение ОЭС пограничного атома. Однако, как легко понять, делает он это плохо: базис АО связевого атома Н (даже если он выбран достаточно богатым) не имеет ничего общего с ОЭС тяжелых пограничных атомов, а в рамках *ab initio* методов нет также и никаких механизмов, которые позволили сгладить это различие. Нет также никаких механизмов, позволяющих промоделировать форму или на-

правление ОЭС пограничного атома, а рекомендуемые рецепты преодоления этих затруднений оказываются хуже самих болезней (см. ниже). Для того, чтобы в расчете с использованием связевого атома водорода сымитировать связь C-C, он должен находиться совсем не там, где находится пограничный атом C, относимый в рамках метода связевого атома к ММ подсистеме. Но тогда координаты связевого атома нельзя использовать для ММ оценок энергий его взаимодействий с другими ММ атомами – т.е. координаты изображаемого пограничного атома все же оказываются нужны. Так оказывается, что связевый атом имеет свой набор пространственных координат, являющийся избыточным, поскольку координаты (пространственные) ММ атома разорванной связи не удаляются из полного набора ядерных координат. В результате имеется множество работ, где авторы с азартом обсуждают то, по каким правилам следует (и следует ли) жестко фиксировать связевый атом водорода относительно пограничного атома, чтобы все получалось более или менее прилично [32, 33].

Включение QM/QM методов в общий контекст проблемы разделения сложной системы на части подсказывает правильный подход к разделению электронов между подсистемами. Так как КХ использует не координатное представление, а представление чисел заполнения одноэлектронных состояний (ОЭС), то именно их следует считать адекватным набором переменных для описания электронов и проводить разделение системы на части в их терминах. (Так мы поступали при формальном выводе гибридного метода; так же действуют и многие другие авторы – см. ниже, но при этом у них оказываются противоречиво решены другие важные вопросы). При этом разные КХ описания примененяются к заданным числам электронов в разных ортогональных поднаборах ОЭС. Классический пример такого способа разделения – конечно же π-электронное приближение. Видно, что при таком

способе действий числа электронов в подсистемах оказываются хорошими квантовыми числами, а также, что отнесение ортогональных ОЭС, даже центрированных на одном атоме, к разным подсистемам, не вызовет никаких затруднений – ни концептуальных, ни технических. Менее очевидные примеры явного использования такого подхода в КХ – это методы ССП с полным активным пространством (CASSCF) [70] и GVBCAS [71], комбинирующие методы обобщенных валентных связей и CASSCF.

Разделение системы на части в терминах ОЭС формально состоит в том, что некий их ортонормированный набор, описывающий систему целиком, разделяется на непересекающиеся поднаборы. В QM/QM схемах всем эти поднаборам приписывается определенное число электронов, чье поведение должно быть описано тем или иным КХ методом. В гибридных QM/MM схемах только один из поднаборов описывается методами КХ, а для остальных предполагается описание при помощи той или иной классической модели.

Сам по себе отказ от разбиения системы на части в координатном пространстве и переход к рассмотрению пространства ОЭС еще не гарантирует, что число электронов в частях системы, определенных таким образом, остается постоянным с достаточной точностью. За этим нужно следить отдельно и распределять ОЭС по подсистемам так, чтобы, например, сильно перекрывающиеся орбитали на разных концах одной связи не были отнесены к разным подсистемам (и две половины связи не должны описываться разными методами, как в [26]). В противном случае число электронов в подсистемах все равно будет сильно флуктуировать [72], и даже в нулевом приближении им нельзя будет приписать определенного спина и заряда. В этом смысле неудачное распределение ОЭС между частями системы ничем не отличается от ее разделения в координатном пространстве. Проблема теперь заклю-

чается в том, чтобы адекватно определить ОЭС, относимые к разным частям системы.

В тех случаях, когда набор АО какого-то атома целиком отнесен к какой-либо из частей системы, проблем не возникает. Однозначные рецепты отсутствуют, когда требуется определить вид ОЭС, относящихся к разным частям системы, но центрированных на одном и том же атоме (Это и есть "пограничный" атом). В классическом случае σ-π разделения, вопрос решался на основе симметрийных соображений: все АО, антисимметричные относительно плоскости молекулы относились в π-систему (все атомы, входившие в систему сопряженных двойных связей, оказывались при этом пограничными). Однако, симметрийные аргументы отказывают при отсутствии необходимых ее элементов: для того чтобы выяснить вид $''\pi''$-орбиталей в молекуле фуллерена требуются какие-то дополнительные соображения. Еще более сложные процедуры требуется применять для определения вида ОЭС при разделении на части произвольной сложной системы (например при выделении ОЭС РЦ какого-нибудь фермента).

Для решения этой проблемы в работе [26] был предложен метод локального ССП. Необходимо отметить, что той же исследовательской группой под тем же названием был несколько позже [73] предложен метод, довольно сильно отличающийся от исходного. Общим для методов [26, 73] и некоторых других [74] является попытка размыть резкую границу между квантовой и классической областями до "серой" зоны, рассматриваемой, как представляется авторам [26, 73], ни вполне квантовым, ни вполне классическим образом. В постановке работ [26, 73] граница представляется одинарной связью X-Y, соединяющей пограничные атомы двух типов: пограничный классический (X) и пограничный квантовый (Y). В более ранней работе [26] явно рассматриваются только ОЭС атома Y. Одна из его гибридных орбиталей

направляется на атом X, а электронная плотность на ней фиксируется по данным модельных расчетов. Эта конструкция отвечает разрыву связи X-Y, что делает невозможным определение состава квантовой системы и ее полного спина. Этот недостаток был исправлен в более поздней работе [73], где связь X-Y между квантовой и классической подсистемами представлена строго локализованной заполненной МО (СЛМО). Эти орбитали также получаются из расчета модельных соединений при помощи процедур *a posteriori* локализации. Они замораживаются и переносятся из модельной молекулы в исследуемую систему (в идеале предполагается наличие базы данных по таким орбиталям). При этом система ОЭС на классическом пограничном атоме X явно не определена. Из-за этого процедура разделения системы на части в этой схеме оказывается негибкой и в деталях теоретически не обоснованной; параметры для пограничной связи должны определяться из модельных расчетов для каждой новой системы. С точки зрения численных оценок такая процедура оказывается сопоставимой по качеству с методом связевых атомов и вообще перестает работать в случае, если вблизи границы между подсистемами сосредоточены существенные заряды [75]. Технически проблема идентифицируется как проблема определения заряда на классическом пограничном атоме X. Следуя рецепту работы [73], классический заряд ММ атома, несущего фиксированную связь, полагается равным $q_X + 1$ (q_X – классический ММ заряд атома X) на том основании, что данный атом поставляет в QM систему один электрон, что должно быть скомпенсировано соответствующим остовным зарядом. На первый взгляд все находится в согласии со строгими определениями, использующими формулу (1.12) для распределения остовных зарядов между подсистемами. На самом деле заряды q_X следует рассматривать как результат расчета в рамках КХ процедуры, равный Q_X (1.13). Таким же (в смысле процедуры)

он должен остаться и в гибридной схеме: тогда часть этого заряда Q_X^M можно считать относящейся к ММ системе и либо зафиксировать, либо определить при помощи каких-либо классических процедур (вроде теории поляризации), а остальную определять в рамках КХ процедуры. Метод же работы [73] приводит к тому, что электронная плотность $\langle\langle \mathsf{r}^+\mathsf{r}\rangle\rangle_R$; $r \in X$ не взаимодействует с остатком плотности на этом атоме $\langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}\rangle\rangle_M$; $m \in X$, как это должно быть (см. ниже). Выход состоял бы в том, чтобы использовать согласованные по зарядам комбинации КХ и ММ методов, т.е. использовать в качестве классических ММ зарядов те, которые получаются при КХ расчете методом, применяемым для квантовой системы. Набросок соотвествующей процедуры представлен в главе 5.

Для того, чтобы избежать построения обширных баз данных, подразумываемых для различных типов связевых локализованных орбиталей методом локального ССП [26, 73], в работе [76] был предложен обобщенный метод гибридных орбиталей (ГО). В рамках этого подхода ГО пограничных атомов делятся на активные и вспомогательные – первые добавляются в квантовую подсистему и считается, что вспомогательные имитируют эффективный потенциал, хотя на самом деле его вычисления не происходит. Вместо этого для пограничного атома подбирается новый набор полуэмпирических параметров, для которых постулируется переносимость. Перенормировка параметров, однако, оказывается существенной (например, в три раза для резонансного интеграла), что противоречит представлениям о слабости возмущения, вносимого границей между частями системы. По-видимому, это происходит из-за произвола в определении ГО на пограничном атоме.

Важнейший вопрос, подлежащий решению при конструировании гибридных схем, состоит в определении принимаемого во внимание набора взаимодействий между частями сложной системы. Встречающиеся

в литературе наборы достаточно многообразны. *A priori* конструкции взаимодействий между квантовой и классической частями сложной системы опираются на представление ее полной энергии в виде

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{MM}} + E_{\text{QM/MM}}, \tag{1.38}$$

где E_{QM} есть энергия квантовой подсистемы, E_{MM} есть энергия классической подсистемы, $E_{\text{QM/MM}}$ есть энергия их взаимодействия. Основное внимание при этом уделяется доминирующим электростатическим взаимодействиям. При разбиении системы на бóльшее число частей выражение для энергии еще более усложняется. Возможность представления полной энергии в виде (1.38) принимается как данность, что однако далеко от истины. Прежде всего, при отсутствии непротиворечивого способа разбиения системы на части это выражение не имеет определенного смысла, а при неопределенном составе частей (за счет ли флуктуаций числа электронов за счет ли добавления в систему связевых атомов) не имеет смысла вообще. Кроме того при разных способах разбиения и проведения границы между ними один и тот же набор учитываемых взаимодействий может приводить к разным результатам. Проведенный нами последовательный вывод ППЭ сложной системы показывает, что представление ППЭ в виде (1.38) вовсе не имеет места. Определенный смысл может быть приписан энергии классической части систмы E_{MM} (строка (5) в (1.30)). Все остальные вклады интерпретировать крайне сложно в силу особеннстей квантовомеханического описания взаимодействий. Действительно, величину E_{QM} разумно считать полученной в результате КХ расчета – т.е. как оценку собственной энергии ЭГЭ R-системы. Но последняя по крайней мере частично (строки (2) и (3) в (1.30)) или даже полностью (если добавить строку (4)) включает взаимодействие между подсистемами. Если же попытаться собрать вместе все слагаемые, описывающие взаимодействие, то величина E_{QM} окажется плохо определена, т.к. она будет

средним от гамильтониана свободной R-системы по основному состоянию ее ЭГЭ (1.17), вычисленному в присутствии M-системы. Более последовательным оказывается подход, в котором E_{QM} отождествляется с оценкой энергии *свободной* R-системы. Однако, такая оценка оказывается очень низкокачественой, так как само присутствие M-системы сказывается и на "классических" вкладах в энергию R-системы. Так, кулоновская поляризация перенормирует электрон-электронное взаимодействие в R-системе (строка (6) в (1.30)). В результате оказывается, что недвусмысленно как энергия взаимодействия подсистем может быть интерпретировано только дисперсионное вазимодействие (1.36). Косвенно это было недавно признано в работе [77].

Авторы работы [29] применяют набор используемых взаимодействий для классификации, гибридных схем. Так, согласно [29] считается, что наиболее простая схема конструирования взаимодействия между частями сложной описываемыми квантовыми и классическими методами – это механическое внедрение (применяемое, например, в процедуре IMOMM [47]), когда обе подсистемы не поляризуются друг другом. В этой схеме [47] применение метода связевого атома дополняется так называемой "вычитательной схемой" [47, 78] оценки полной энергии:

$$E_{tot} = E_{low}(real) + E_{high}(model) - E_{low}(model). \qquad (1.39)$$

При этом разорванные связи квантового фрагмента насыщаются атомами водорода или метильными группами, образуя модельную систему. Вся система рассчитывается методом ММ; к энергии добавляется энергия модельной системы, вычисленная КХ методом, и вычитается энергии той же системы, вычисленная методом ММ. Эта схема могла бы рассматриваться как реализация упомянутой выше возможности оценки величины E_{QM} как энергии свободной R-системы. Однако, в (1.39) состав квантовой системы "model" отличается от истинного за счет добавления в нее связевых атомов. В рамках этой схемы физи-

ческие взаимодействия между частями системы вообще отсутствуют, а вместо них появляется формальное зацепление между переменными, описывающими эти части в низкоуровневом (терминология [47,78]) приближении при помощи классических силовых полей. При этом также игнорируется тот факт, что описание РЦ методом ММ несбалансировано, поскольку ошибки метода для переходных состояний существенно больше, чем для равновесных геометрий и при изменении геометрии меняются нерегулярно.

Более строгая модель электростатического погружения [29] включает взаимодействия квантовой подсистемы с классической в эффективный гамильтониан (фокиан) [31]:

$$h_{\mu\nu}^{pol} = h_{\mu\nu} - \sum_{M} q^X V_{\mu\nu}^X, \tag{1.40}$$

где X пробегает атомы окружения, несущие эффективные заряды q^X. Учет влияния зарядов по формуле (1.40) оказывается особенно проблематичным, если для разделения системы на части применяется схема связевого атома. Во-первых, существенные элементы электронной структуры пограничного атома, отнесенного к ММ системе, не могут быть промоделированы атомом водорода в силу отсутствия необходимых ОЭС в базисе. Во-вторых, эффективный заряд связевго атома может сильно отличаться от эффективного заряда пограничного атома и поэтому энергия QM системы оказывается определенной с большой ошибкой. Кроме того связевый атом, принадлежащий квантовой системе, находится в поле, пограничного ММ атома, несущего заряд q^X (и наоборот), при том, что расстояние между ними много меньше длины разорванной связи. Противоречивость самого понятия связевого атома проявляется здесь очень наглядно: с одной стороны связевый атом предоставляет ОЭС, которые должны быть включены в расчет квантовой системы и потому должны испытывать влияние кулоновского поля от всех зарядов окружения. Но, как легко понять,

истинная электронная плотность (и заряд) пограничного атома распределена между пограничным ММ атомом и содержащим его ОЭС связевым атомом. Затруднения возникают вследствие попытки изобразить кулоновское отталкивание электронных плотностей R- и M-систем на пограничном атоме как двухцентровое взаимодействие. На самом деле оно не двух- а одноцентровое, и правильный ответ, как легко понять, равен:

$$\sum_{rr'\in A}\sum_{mm'\in A}(rr'\,||\,mm')\,\langle\langle \mathsf{m}^{+}\mathsf{m}'\rangle\rangle_{M}\,\langle\langle \mathsf{r}^{+}\mathsf{r}'\rangle\rangle_{R}. \qquad (1.41)$$

Не учитывать его вообще, естественно, нельзя. Но и никакому разумному взаимодействию зарядов на ММ и связевом атомах оно точно не равно. В литературе предложено множество причудливых способов [79] перераспределения зарядов в ММ системе так, чтобы, сохраняя их общий баланс, избавиться от вносящего большую ошибку взаимодействия между зарядами ММ и связевого атомов. Они реализованы, в частности, в рамках "промышленного" пакета QUASI [69].

Использование электростатического погружения требуют существенных поправок и в рамках метода локального ССП. Они были введены в работе [80], где для пограничной связи использован эмпирический потенциал:

$$E_{X-Y} = (A + Br + Cr^2)e^{Dr} + \frac{E}{r}, \qquad (1.42)$$

с пятью параметрами. Первый вклад призван воспроизводить изменение перекрывания базисных функций, а второй – взаимодействие эффективных зарядов. Однако, численные значение параметров, приведенные в [80], не соответствуют заявленному физическому смыслу (для связей C-N, C-C и C-O разных типов величина параметра E составляет примерно 20 *атомных единиц*, что с очевидностью указывает на наличие серьезных дефектов в процедуре). Скорее всего проблема связяна с невозможностью воспроизвести внутриатомное взаимодействие (1.41) на классическом атоме X. Также потенциал (1.42) в

принципе не позволяет учесть зависимость энергии от изменений относительной ориентации связываемых фрагментов, которая конечно же сказывается на перекрывании.

С общетеоретической точки зрения более приемлемыми являются схемы, в которых учитывается поляризация окружения квантовой системой (поляризованное погружение в терминологии [29]). Этот вариант теории, однако, редко используется, хотя поляризация классической подсистемы была учтена уже в основополагающей работе [22] путем включения в рассмотрение атомных поляризуемостей в ней.

Классификация взаимодействий, используемая в [29], является неполной, поскольку в нее не включены схемы, учитывающие возможность переноса электронов между частями. Хотя число электронов в квантовой системе должно быть фиксированным (и целым) для того, чтобы методы КХ были применимы, матричные элементы гамильтониана, отвечающие их переносу между частями системы, не обращаются в нуль и должны быть как-то учтены. Авторы работы [81] предложили схему двойного согласования. Она, однако, не может быть обоснована, поскольку в ее рамках процедуры ССП применяются к подсистемам с сильно флуктуирующими числами электронов, что ведет к плохому определению самих подсистем и их квантовых чисел. Технически это проявляется в физически маловероятном переносе нескольких (в приведенном авторами [81] примере – 3.6) электронов между подсистемами.

Метод оценки влияния виртуральных переносов электронов между классической и квантовой подсистемами, предложенный нами, использует эффективное взаимодействие V^{rr}. Его усреднение по основному состоянию М-системы приводит к появлению потенциала (1.25). Его, по-видимому, можно отождествить с эффективным групповым потенциалом (effective group potential – EGP), введенным первоначально

в [82, 83] и рассматриваемым в [77, 84, 85] как перспективный способ построения межподсистемной сшивки. В общем плане EGP считается аналогом эффективного остовного потенциала (effective core potential – ECP). Его используемая в расчетах форма:

$$W_{\mathrm{EGP}} = \sum_{rr'} \alpha_{rr'} \mathsf{r}^{+} \mathsf{r}',$$

где параметры $\alpha_{rr'}$ получаются подгонкой (по критерию минимума нормы разности) модельного оператора Фока, действующего в ограниченном подпространстве ОЭС и точного оператора Фока. Полученное нами выражение (1.25) дает явную оценку параметров $\alpha_{rr'}$ на основе информации об электронной структуре не рассматриваемого явно инертного окружения. Они воспроизводят характерную для EGP анизотропию: так EGP молекулы аммиака, представленной единственной неподеленной парой, имеет полную симметрию C_{3v} за счет эффективного взаимодействия с ОЭС связей N-H.

В контексте проблемы расчета РЦ, для которых в роли среды выступает решетка (ионного или ковалентного) кристалла, в работах [86–90] используется теория псевдопотенциала, источником которого являются ядра и электроны кристалла за исключением области, относящейся к РЦ. Такой подход позволяет, оставаясь в некотором смысле в *ab initio* контексте, определять вид ОЭС, относящихся к РЦ (R-системе). Тем не менее, в силу особенностей конструкции псевдопотенциалов, трудно доказать их инвариантность при изменениях геометрии классически рассматриваемой части (особенно вблизи межподсистемной границы). Это свойство, очевидно, не имеет места. Следовательно, и сам псевдопотенциал и определяемые им ОЭС R-системы должны пересчитываться для каждой новой геометрии окружения, возникающей, например, в процессе оптимизации. Последнее же требует (в принципе) перерасчета всех ОЭС кристаллической матрицы, что невозможно с вычислительной точки зрения. Мы исследуем связь

формы ОЭС пограничных атомов с геометрией классической подсистемы в главе 5 в полуэмпирическом контексте.

В литературе прдставлены многочисленные варианты рассмотренных выше основных рецептов моделирования межподсистемных взаимодействий с использованием как связевых атомов или групп, так и фиксированных ОЭС. Так, в работе [79] для этой цели используется атом, моделирующий метильную группу, и его параметры подобраны так, чтобы воспроизводить результаты NDDO расчетов метильных соединений при равновесных геометриях. Такая схема работает только в случае равновесной длины разрываемой при проведении границы связи. В методе псевдосвязи [91] свободная валентность пограничного квантового атома насыщается специальным атомом, имеющим координаты пограничного ММ-атома. Базисный набор и число электронов этого псевдоатома соответствуют атому фтора, но эффективный потенциал подбирается так, чтобы моделировать связь С-С. Схожая с локальным ССП модель сшивки, разработанная по утверждению авторов для учета движения атомов окружения, представлена в работе [74]. Они используют *ab initio* КХ процедуру. Область локализации замороженной пограничной орбитали (”серая” зона) расширена с двух пограничных атомов до двух пограничных групп. Эта модель также требует существенной параметризации. Так, чтобы воспроизвести относительные энергии конформеров дипептида и тетрапептида аланина были подобраны 27 параметров, описывающих сшивку между подсистемами. В тоже время в работе [74] утверждается, что сумма зарядов частиц, входящих в квантовую систему равна -1, что должно быть скомпенсировано приписыванием соответствующих положительных зарядов атомам ММ системы. Такой подход равносилен приравниванию нулю остовного заряда Z_F^R пограничного атома. Поэтому не удивительно, что как пишут сами авторы [74]: ”эта схема на дает

электростатического потенциала достаточно похожего на тот, который ощущала бы QM часть, буде MM часть рассчитывалась бы квантово-механически". В качестве противоядия предлагается разместить дополнительный положительный заряд в середине разрываемой связи. Весь расчет квантовой системы проводится *ab initio*, а величина дополнительного заряда рассматривается как подгоночный параметр.

Выше мы рассмотрели то, что может быть охарактеризовано, как рецепты учета электронной структуры окружения в чистом виде. Однако, имеющиеся в литературе QM/MM схемы страдают также и от недостаточной изученности вопросов, связанных с отделением координат ядер инертного окружения и от непрописанности рецептов оптимизации энергии системы по этим переменным. Хотя это и не является основным предметом нашего рассмотрения, мы остановимся кратко на этом вопросе, так как ситуация становится крайне запутанной, когда речь идет о координатах атомов непосредственно примыкающих к межподсистемной границе, вследствие чего возникает некоторая "интерференция" между приближенными трактовками электронных и ядерных переменных. Так, в схеме связевого атома разность его квантовой и классической энергий взаимодействия входит в выражение для полной энергии [29] и сильно зависит от положения этого атома, поскольку квантовые и классические силовые поля могут существенно отличаться. Практически, это приводит к коллапсу связевого атома с пограничным атомом. Для избежания этого коллапса предлагается использовать для оптимизации геометрии функцию потенциальной энергии, не совпадающую с полной энергией молекулы. При этом, многие вычисляемые свойства молекулы, такие как величина сродства к протону, колебательные спектры и т.п., оказываются сильно зависящими от положения связевого атома [92]. С целью избежать коллапса на практике используются жесткие ограничения на

его положение [47] или же оно оценивается из чисто геометрических соображений – по координатам соседних атомов [92]. В целом применение схемы связевых атомов сталкивается со многими трудностями. Для того, чтобы их обойти, предложены различные рецепты [93] того, как, отбрасывая некоторые физические взаимодействия, скомпенсировать влияние нефизических вкладов в энергию.

Из приведенного выше краткого обзора ясно, что несмотря на большую привлекательность идеи гибридного рассмотрения сложных систем, известно в этой области пока очень мало. Более того, именно наиболее проблематичные схемы разделения на части – связевый атом и механическое внедрение – реализованы в двух наиболее широко распространенных программных пакетах КХ: GAMESS [67] и GAUSSIAN [68].

Таким образом общее положение напоминает лечение тяжелого больного симптоматическими средствами: каждое из них помогает устранить какие-то видимые признаки неблагополучия, но обладает сильными побочными эффектами, для избавления от которых применяются дополнительные средства, причем процесс не проявляет никаких признаков сходимости. В соответствии с принятой нами методологией конструирование гибридных методов должно развиваться совершенно иначе. В последующих главах мы рассмотрим реализации различных элементов этой конструкции. В следующей главе мы рассмотрим простейшую QM/QM реализацию концепций, описанных в настоящей главе, и убедимся в их полезности на примере конкретной физической задачи. Далее в главах 3, 4 мы рассмотрим и протестируем "промежуточную" между КХ и ММ процедуру, которая в главе 5 позволит однозначно определить все элементы описания межподсистемной границы для случай сшивки между КХ и ММ подсистемами, а именно: формы ОЭС пограничных атомов, электронные плотности на них и реакции

обеих подсистем сложной системы, вызванные изменениями этих величин. Наконец, в главе 6 мы применим развитую методологию к конструированию гибридной QM/QM модели ППЭ комплексов металлов. С ее помощью мы рассмотрим ППЭ перегруппировок координированных комплексом переходного металла реагентов в координированные продукты применительно к задачам квантовомеханического описания каталитической активности.

В настоящей главе нами

- построена последовательная теория гибридных методов, в которых различные способы описания могут применяться к разным частям сложной молекулярной системы;
- получены явные выражения для энергии взаимодействия подсистем (т.е. для "сшивки" между системами описываемыми при помощи разных методов – в частности КХ и ММ), содержащие измеримые характеристики молекул среды;
- при помощи оператора эффективного взаимодействия V^{rr} учтена возможность переноса электронов между подсистемами;
- полученные строгие результаты использованы для того, чтобы охарактеризовать имеющиеся в литературе рецепты конструирования межподсистменых сшивок.

Глава 2. Эффективный гамильтониан кристаллического поля.

Этой главой мы начинаем описание прикладных аспектов изложенного выше способа рассмотрения сложных молекулярных систем. Представленный в ней метод эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГ/КП) [322] был первым рассмотренным нами примером применения подхода, описанного в главе 1, к разделению электронных переменных в КХ задаче, мотивированного особенностями электронной структуры исследуемого класса объектов. Спин и симметрия основного состояния, а также спектры возбуждения d-электронов в классических (вернеровских) комплексах переходных металлов (КПМ) предопределяют большинство их интересных физических свойств (таких, как электронные спектры поглощения в видимой и ближней УФ области, магнитные свойства, и др.). Однако, именно эти свойства труднее всего воспроизвести стандартными полуэмпирическими и *ab initio* методами КХ, использующими так или иначе приближение ССП.

В методе ЭГ/КП пробная волновая функция КПМ задана в виде прямого произведения функции полного конфигурационного взаимодействия (КВ) для электронов d-оболочки и функции приближения ССП остальных электронов. Это представление формализует тот факт, что все интересные события в КПМ разворачиваются в d-оболочке металла, а лиганды остаются, как правило, инертными. (Именно эти соображения и лежали в основе теории кристаллического поля – ТКП, развитой Бете [94], ван-Флеком [95] и др.: интересен спектр состояний d-электронов – остальная часть комплекса или кристалла не имеет возбужденных состояний в исследуемой области энергий и про-

является себя только через "кристаллическое поле", индуцируемое в d-оболочке). Мотивировкой же выбора приближения КВ для описания d-оболочки явилось то, что корреляция электронов (отклонение их поведения от предсказаний теории ССП) проявляет себя именно в свойствах d-оболочки, тогда как свойства остальной части комплекса, включающей лиганды и $4s$-, $4p$-оболочки атома металла, не требуют для своего описания ее привлечения по крайней мере на полуэмпирическом уровне. Таким образом, анализ свойств КПМ привел к выводу о том, что полная волновая функция электронов КПМ отличается от обычной для полуэмпирической КХ функции приближения ССП. Эта (новая) волновая функция используется как пробная в полуэмпирическом методе ЭГ/КП, который после соответствующей параметризации позволяет вычислять кристаллическое поле на основе обычных для КХ данных о расположении и типе атомов в молекуле. В свою очередь, умение рассчитывать кристаллическое поле позволяет построить гамильтониан приближения КВ для электронов d-оболочки, диагонализация которого дает ее основное состояние и спектр возбуждений.

2.1 Методы описания электронной структуры КПМ

Рассмотрим подробнее методы описания и расчета электронной структуры КПМ, распростаненные в литературе. Начнем с их общей характеристики. Эти методы можно разделить на две группы.

Первую группу методов описания электронной структуры КПМ объединяет приближение ССП в варианте МО ЛКАО для молекулярных систем, лежащее в их основе. Приближение ССП в сущности определяет тот набор понятий, которыми приходится оперировать при описании электронной структуры: распределение электронной и спи-

новой плотностей, молекулярные орбитали и величины их энергий, и т.п. Однако, при описании электронной структуры КПМ методы ССП оказываются за пределами свой области применимости и дают неверные результаты вследствие того, что принятые в них приближения не выполнены для систем с сильной корреляцией электронов. Дальнейшее уточнение методов ССП, связанное с последовательным учетом корреляций также затруднительно, поскольку разложения КВ, использующие в качестве базиса ОЭС канонические МО ЛКАО, сходятся очень медленно. Кроме того сама процедура ССП в случае КПМ может сходиться медленно или не сходиться вообще. В этих случаях (когда учет корреляций особенно важен) базис ОЭС необходимый для конструирования разложений КВ или теории возмущений Мёллера-Плессета оказывается неопределенным.

Ко второй группе можно отнести методы, так или иначе использующие представления об изолированной частично заполненной d-оболочке переходного металла, находящейся в поле, создаваемом лигандами. Это, в первую очередь, ТКП и ее различные модификации, включая методы [96–99], основанные на многочастичной теории возмущений. Они различаются деталями описания лигандного окружения и взаимодействий как между d-электронами, так и последних с лигандами. Как правило, в таких методах учитывается корреляция электронов в d-оболочке металла так же как в атомной задаче, но не уделяется должного внимания описанияю лигандов. Методы второй группы ориентированы на описание спектра возбуждений в d-оболочке металла, а также свойств, зависящих от энергий этих переходов, а также симметрии и спина основного состояния. Метод ЭГ/КП относится ко второй группе.

Далее мы проанализируем физический смысл приближений, используемых в упомянутых выше двух группах методов, и обсудим ре-

зультаты расчетов КПМ этими методами с целью выявления основных особенностей электронного строения КПМ.

2.1.1 КПМ в стандартных методах КХ (ССП)

В настоящем разделе мы дадим обзор существующих методов анализа электронной структуры КПМ, использующих приближение ССП. Методы ССП получили в свое время широкое распространение в качестве инструмента проведения КХ расчетов молекулярных систем. Программно реализован широкий спектр КХ методов: от расширенного метода Хюккеля до самых совершенных методик неэмпирических расчетов в широких базисах. Наряду с общими проблемами методов ССП, возникающими при расчетах больших молекулярных систем, в случае КПМ существуют и специфические трудности, обусловленные наличием в молекуле атома переходного металла с незаполненной d-оболочкой.

Ab initio **методы** Неэмпирические методы ССП МО ЛКАО относительно редко применяются для расчета КПМ. Это связано, в первую очередь, с большими размерами изучаемых систем и ограничениями, накладываемыми самим приближением ССП (см. ниже). Для получения осмысленных результатов даже для простых комплексов как правило требуется использование широких базисных наборов и учет конфигурационного взаимодействия (т.е. выход за рамки приближения ССП).

Помимо проблем, связанных с необходимостью учета корреляционных эффектов, одной из центральных проблем неэмпирических расчетов соединений переходных металлов является выбор оптимального базиса. Наличие в атомном базисе орбиталей с большими угловыми квантовыми числами, сильно отличающихся радиальным распределением от s- и p-орбиталей, приводит к необходимости использовать

широкие базисные наборы, содержащие наряду с остовными и валентными орбиталями еще и поляризационные функции [100]. В качестве примеров относительно успешных *ab initio* расчетов соединений переходных металлов можно привести, например, расчеты ферроцена и декаметилферроцена, выполненные в поляризационных базисах из 351 и 501 функций, соответственно [101], а также ряд уникальных для своего времени расчетов металлопорфиринов [102–105]. Тем не менее, наиболее развитые методы, такие как G1 - G3 и PCI-X [106–109], применительно к КПМ оказываются не очень успешными. Так в рамках PCI-80 схемы [109] расчеты КПМ первого переходного ряда так и не публиковались, насколько нам известно.

В случае КПМ приближение ССП не может гарантировать достаточной точности ни при вычислении геометрии молекул – свойства, которое в случае соединений непереходных элементов передается неэмпирическими методами достаточно хорошо, ни при описании спектра. Так, в упомянутых выше расчетах ферроцена и декаметилферроцена [101] расхождение рассчитанных равновесных расстояний M-C с экспериментальными составило $0.1 \div 0.2$ Å. Такие ошибки в определении геометрии в неэмпирических расчетах являются указанием на серьезные недостатки самого приближения ССП.

Существенные проблемы возникают также при интерпретации фотоэлектронных спектров КПМ в рамках приближения ССП. Применяемая для этих целей теорема Купманса [110], согласно которой вертикальные потенциалы ионизации молекулы равны взятым с обратным знаком энергиям соответствующих занятых МО, часто приводит к ошибочным выводам, противоречащим эксперименту. Так, в случае ферроцена *ab initio* расчет [111] предсказывает, что первый потенциал ионизации должен соответствовать удалению электрона с ВЗМО, преимущественно состоящей из π-орбиталей циклопентадиенильных

колец. Эксперимент же однозначно указывает на то, что первый потенциал ионизации соответствует удалению электрона с МО преимущественно d-характера [112]. Подобные случаи нарушения теоремы Купманса – весьма частое явление в расчетах КПМ, особенно комплексных анионов [113]. Как правило, верхними заполненными МО в расчете оказываются уровни лигандов, а в эксперименте электрон легче всего удаляется с d-орбиталей переходного металла.

С принципиальными трудностями методы ССП сталкиваются при расчетах энергий возбужденных состояний соединений переходных металлов. В рамках однодетерминантного приближения ССП для замкнутых оболочек энергии возбужденных состояний получаются переносом одного электрона с занятой МО на вакантную МО. Если в случае органических соединений последовательность энергий возбужденных состояний обычно соответствует последовательности орбитальных энергий, то в случае КПМ этого часто не наблюдается, и интерпретация электронных спектров при помощи орбитальных энергий становиться невозможной. В качестве иллюстрации можно привести результаты расчетов электронных спектров низкоспиновых комплексов $[Ni(CN)_4]^{2-}$ [114] и $Fe(C_5H_5)_2$ [115]. В обоих случаях на основании соотношений между орбитальными энергиями следовало бы ожидать, что низшими возбуждениями будут возбуждения π - π^* типа, так как высшие заполненные МО (ВЗМО) и низшие свободные МО (НСМО) представляют собой π-орбитали преимущественно локализованные на лигандах. Однако, из эксперимента [116,117] известно, что низшие возбуждения в этих комплексах (как и в большинстве КПМ ионов первого переходного ряда) – возбуждения d-d типа.

Существенные различия в оценках энергий возбуждения, как и в случае потенциалов ионизации проявляются тогда, когда в переходе участвуют МО преимущественно d-характера. Таким образом, глав-

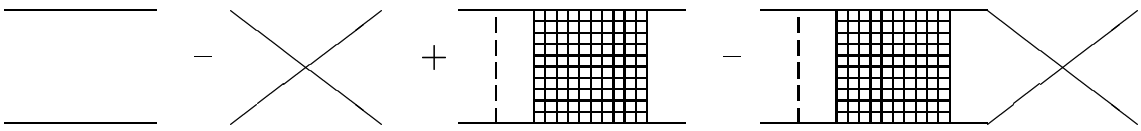
ной причиной неудач неэмпирических методов ССП в расчетах электронной структуры КПМ является недостаточно полный учет электронной корреляции в d-оболочке переходного металла. Можно говорить о важности "локальных" корреляций в d-оболочке в том смысле, что они более существены, чем корреляции электронов на других орбиталях. Поэтому расширение базисных наборов и не должно приводить к существенному улучшению результатов, которого можно добиться только учетом электронной корреляции в d-оболочке.

Методы, основанные на теории функционала плотности В последнее время широкое распространение в расчетах электронной структуры КПМ получили методы функционала плотности (DFT) [118], восходящие к более старому методу X_α [119]. Несмотря на многочисленные и широковещательные заявления приверженцев этой техники (а здесь действительно уместно говориить о "приверженцах", так как указанные заявления не подтверждены ни теоретическими выкладками ни расчетными данными) о том, что методы DFT представляют собой шаг вперед в развитии методов учета корреляции электронов, на самом деле схема DFT представляет собой удачную параметризацию метода ССП. Действительно, корреляции электронов проявляют себя в двух аспектах. Первый аспект – чисто количественный: без их учета невозможно (по крайней мере на *ab initio* уровне) воспроизвести энергии состояний и другие характеристики многоэлектронных систем. Второй аспект (с нашей точки зрения – более важный) – качественный: ряд свойств (и к свойствам КПМ это относится прежде всего) в принципе не могут быть промоделированы без явного учета корреляций электронов, либо воспроизводятся за счет придания параметрам основанных на приближении ССП моделей нефизических значений (хороший пример этого рода из другой области – щель в

спектре одноэлектронных состояний сопряженных полиенов, исследованная в [120]). В этом контексте можно считать, что методы DFT учитывают корреляции электронов в том же смысле, что и все (даже простейшие) полуэмпирические методы КХ, параметризованные так, чтобы воспроизводить экспериментальные характеристики молекул: параметры этих методов (в случае DFT – функционалов) неявно учитывают корреляцию электронов. Однако, при таком подходе можно рассчитывать только на имитацию (simulation) численных величин. Качественные проявления корреляции зависят от отличий двухэлектронной матрицы плотности (и/или функции Грина) от характерного для ССП приближения [63, 121]. Очевидно, что в полуэмпирических методах, основанных на приближении ССП, двухэлектронная матрица плотности имеет именно вид, заданный приближением ССП:

$$\rho^{(2)}_{\mathrm{HF}}(x_1, x_2; x_1', x_2') = \begin{vmatrix} \rho^{(1)}_{\mathrm{HF}}(x_1; x_1') & \rho^{(1)}_{\mathrm{HF}}(x_1; x_2') \\ \rho^{(1)}_{\mathrm{HF}}(x_2; x_1' & \rho^{(1)}_{\mathrm{HF}}(x_2; x_2') \end{vmatrix} \tag{2.1}$$

и никакой другой. Для двухчастичной функции Грина в представлении диаграмм Фейнмана имеем:



где первые два графика предствляют собой детерминант, образованный одночастичными функциями Грина аналогично приближению ССП (2.1) для двухэлектронной матрицы плотности, а графики с заштрихованным квадратом (амплитудой рассеяния [63]) описывают ее отклонение от приближения ССП. *Качественные* проявления корреляций определяются именно этими слагаемыми, а потому никакими полуэмпирическими методами не могут быть промоделированы, несмотря на то, что количественное согласие с экспериментом некоторых харак-

теристик КПМ может быть достигнуто за счет параметризации (при этом другие характеристики будут воспроизводиться неудовлетворительно). То же относится и к приближению DFT, которое в принципе не рассматривает двухчастичных функций Грина и матриц плотности. По этой причине в рамках DFT невозможно описание качественных характеристик, зависящих от электронных корреляций. Так, в рамках DFT не удается последовательно учесть мультиплетную структуру d-оболочки, а имеющиеся в литературе попытки сделать это [122–125] представляются малоубедительными.

Тем не менее, методы DFT дают в ряде случаев более надежные результаты для КПМ, чем неэмпирические методы ССП без учета корреляции (большое количество расчетных данных по КПМ и их сравнительный анализ дан в обзорах [113, 126, 127]). Необходимо, однако, отметить, что указанные преимущества имеют место главным образом, для "тривиальных" КПМ, где представляющие проблему корреляционные эффекты в d-оболочке на самом деле отсутствуют, как это и было в d^0-комплексе $TiCl_4$ и d^1-комплексе VCl_4. В тех же случаях, когда корреляционные эффекты нетривиальны – как в случае d^6-комплекса иона железа (II) – ферроцена, ошибки даже современных методов DFT оказываются просто катастрофическими. В работе [128] вычисленные энтальпии диссоциации на свободные ионы Fe^{2+} и анионы Cp^- ($Cp = C_5H_5$ – циклопентадиенил) в зависимости от используемого функционала оказываются на $3 \div 4$ эВ меньше экспериментального значения. Причина достаточно прозрачна – абсолютная непригодность DFT для описания переключения режимов – от низкоспинового d^6 Fe^{2+} в составе молекулы ферроцена к высокоспиновому свободному иону.

Изолированная удавшаяся попытка [129] воспроизвести соотношение энергии минимумов высокоспинового и низкоспинового (см. ниже) состояний комплексов железа (II) потребовала перепараметри-

зации гибридного функционала B3LYP, изменяющей вклад обменной поправки. Можно ожидать, что для комплексов других металлов или других чисел d-электронов соотношение вкладов в гибридный функционал потребуется вновь изменить, поскольку вклад корреляции электронов будет другим.

В последнее время получило также развитие применение зависящей от времени теории функционала плотности (TDDFT) к расчетам КПМ [130]. В ряде случаев этот подход оказывается вполне успешным. Причиной успеха может быть эффективное расширение пространства конфигураций в зависяших от времени теориях ССП. Согласно [65] зависящая от времени теория ССП эквивалентна приближению хаотических фаз, т.е. включает в рассмотрение однократно возбужденные конфигурации. При ее использовании эффективно происходит отказ от приближения ССП. Аналогичная картина, по-видимому, имеет место и для TDDFT. Поэтому если набор эффективно включенных в рассмотрение конфигураций достаточен для описания тех или иных качественных характеристик, оно может оказаться успешным. Проблема же, как обычно, заключается в том, что нет никакого способа заранее определить, какому набору конфигураций соответствует конкретная применяемая процедура TDDFT, и чего от нее следует ожидать.

Полуэмпирические параметризации метода ССП для КПМ. В связи с трудностями, которые возникают при расчетах электронной структуры КПМ различными неэмпирическими методами, важное значение приобрели полуэмпирические методы КХ, которые позволяют иметь дело со сложными объектами. В силу уже сделанных замечаний о причинах возникновения этих трудностей их появления следует ожидать и для полуэмпирических методов. В сегменте полуэмпирических

методов на протяжении более чем трёх последних десятилетий предпринимались попытки разрешить возникавшие проблемы посредством все более изощренной параметризации методов CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, MNDO и др. [131–139]. Все они, однако, оказались не очень успешными – полуэмпирические методы систематически приводят к качественно неправильным результатам касательно, например, спина основного состояния КПМ. Причиной такого положения является то, что однодетерминантная пробная волновая функция метода ССП оказывается крайне неудачным приближением к волновой функции электронов КПМ. При использовании функций приближения ССП для описания КПМ часто нарушается *Aufbauprinzip*, что приводит к неопределенному статусу этих результатов – слэтеровские детерминанты нарушающие принцип заполнения не являются минимумами хартри-фоковского функционала энергии, а потому не могут представлять основное состояние КПМ [140].

Наиболее простыми и доступными полуэмпирическими методами являются методы, основанные на приближении Хюккеля для всех валентных электронов. Для расчета электронной структуры КПМ используется расширенный метод Хюккеля (РМХ) или метод Малликена-Вольфсберга- Гельмгольца (МВГ) [141, 142], а также их итерационные версии [143, 144] с самосогласованием по зарядам на атомах и атомным конфигурациям. Схемы параметризации этих методов подробно обсуждаются в ряде монографий [126, 143, 145, 146], поэтому мы не будем касаться этих вопросов. Для расчета электронной структуры КПМ применяют также полуэмпирические методы, использующие приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП) [147] для двухэлектронных интегралов межэлектронного отталкивания в уравнениях ССП.

Для соединений, содержащих атомы с валентными s- и p-электронами,

полуэмпирические методы НДП при гораздо меньшем объеме вычислений превосходят по точности определения теплот образования и молекулярных геометрий неэмпирические методы. Успехи полуэмпирических методов НДП обусловили появление попыток их применения и к соединениям переходных металлов (см. обзоры [148–150]). Параметризации методов CNDO/2 и INDO были распространены на атомы переходных металлов в работах [131–134]. В схеме [133, 134] были проведены многочисленные расчеты соединений переходных металлов [134]. Было достигнуто удовлетворительное согласие расчетных орбитальных энергий с результатами неэмпирических расчетов. Как и в неэмпирических расчетах (см. выше), в схеме [133, 134] для КПМ наблюдается нарушение теоремы Купманса, поэтому для расчета потенциалов ионизации было предложено [151] использовать метод переходного оператора [152], учитывающий эффекты релаксации МО. Несмотря на хорошее согласие рассчитываемых характеристик основного состояния КПМ (геометрии, дипольных моментов, заселенностей АО, эффективных зарядов, орбитальных энергий) с экспериментальными данными и результатами лучших неэмпирических расчетов, весьма важная для КПМ проблема вычисления энергий возбужденных состояний осталась нерешенной.

Версия метода INDO для расчета электронной структуры КПМ была разработана работе [135]. Предложенная методика опирается на формализм неограниченного по спину метода Хартри-Фока (НХФ). Это позволяет учесть часть электронных корреляций, связанную со спиновой поляризацией. Метод ориентирован на воспроизведение результатов неэмпирических расчетов для основного состояния комплексов и мало пригоден для расчета энергий низколежащих возбужденных состояний. Спектроскопическая параметризация метода INDO (INDO/S [153] была распространена на атомы переходных металлов в рабо-

те [154]. Расчеты энергий возбужденных состояний КПМ с помощью метода INDO/S [154–159] показали, что он является полезным инструментом для отнесения полос в электронных спектрах, и в некоторых случаях более надежен, чем неэмпирические методы. Необходимо, однако, отметить, что и в данном случае успехи и неуспехи метода/параметризации поддаются классификации: на самом деле успешное применение метода INDO/S, развившегося впоследствии в метод ZINDO (Zerner's INDO) имело место в тех случаях, когда корреляционные эффекты в d-оболочке отсутствовали: в молекуле хлорофилла [156], вообще не содержащего атомов переходных металов, в карбонилах металлов [155], где d-оболочка выступает эффективно как замкнутая. В тех же случаях, когда следовало бы ожидать нетривиального (т.е. – не сводимого к параметризации) проявления корреляционных эффектов (порфириновые комплексы железа), они, как этого и следовало ожидать, проявлялись через патологический порядок заполнения МО и другие столь же малопонятные "характерные особенности квантовой химии переходных металлов" [160]. На самом деле эти особенности формально выражаются через отличия между точными (или адкватными приближениями к ним) двухчастичными матрицами плотности (функциями Грина) и ССП выражениями для соответствующих величин.

Для расчета электронной структуры КПМ применялись также методы типа MCZDO (многоцентровое НДП) [161], MINDO/3 [137, 162], NDDO (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием) [163], а также PRDDO (частичный учет двухатомного дифференциального перекрывания) [164]. Метод MINDO/SR [137] применялся даже для анализа ППЭ химических реакций с участием КПМ [165], правда снова в случае, когда корреляционных эффектов в d-оболочке не приходится ожидать.

В литературе продолжают появляться описания новых версий методов типа CNDO и INDO для КПМ [166, 167], включая их квазирелятивистские версии [168, 169]. Однако, они незначительно отличаются от предыдущих, и, как правило, с их помощью не удается достигнуть существенного улучшения результатов. Подробный обзор этих проблем проведен а работе [170]. Из последних разработок в этой области следует упомянуть параметризации MNDO/d [138] и SAM1 [139]. Эти примеры параметризаций сталкиваются с теми же трудностями, что и самые ранние попытки параметризации приближения ССП для КПМ. Тем не менее полуэмпирическая параметризация PM3(tm) включена в промышленный пакет SPARTAN [171]. Величины параметров и детали параметризации отсутствуют в свободном доступе. Опубликованные результаты тестирования, однако, достаточно красноречивы. Так в работе [172] показано, что для серии высоко- и низкоспиновых макроциклических азотсодержащих комплексов Ni(II) оптимизация геометрии дает результаты крайне низкого качества. Можно думать, что используемая параметризация не способна учесть корреляцию электронов для состояний разного спина в должной степени. В работе [173] этот результат оказывается несколько замаскированным за счет использования более широкого набора КПМ, включающего и те, для которых корреляции несущественны. На этом фоне ошибочные определения спинов основных состояний для простейших комплексов Co(II) и Fe(II) выглядят изолированными исключениями, что на самом деле не так. Окончательно в работе [174] сделан вывод о необходимости проверки надежности метода PM3(tm) в каждом случае.

В заключение подчеркнем, что большинство "технических" проблем, возникающих при применении приближения ССП к КПМ как в его *ab initio* так и в полуэмпирических реализациях на самом деле являеся проявлением отклонений истинной электронной структуры

КПМ от того, что в принципе можно получить в приближении ССП. Одним из важных симптомов, свидетельствующих о неприменимости приближения ССП в расчетах электронной структуры, является нарушение принципа *Aufbau* для заполнения МО электронами. Решения, не удовлетворяющие принципу *Aufbau*, соответствуют седловым точкам на поверхности потенциальной энергии и являются неустойчивыми экстремумами хартри-фоковского функционала энергии [140, 175]. Такие решения не имеют физического смысла и их появление свидетельствует либо о неверном выборе начального приближения для матрицы плотности, либо о неприменимости приближения ССП как такового. Второе и имеет место при расчетах КПМ. В качестве примера можно привести расчеты кобальт(II)порфирина [176] и фталоцианатов и азапорфиринатов двухвалентной меди [177]. Не следует думать, что нарушения принципа *Aufbau* являются результатом случайных ошибок или дефектов программного обеспечения. Эти нарушения появляются как результат попыток воспроизвести экспериментальные характеристики КПМ в рамках приближения ССП. Так в работе [176] детерминант, отвечающий правильному спину и пространственой симметрии основного состояния ($^2A_{1g}$) порфирината кобальта, удается построить лишь с нарушением принципа *Aufbau:* однократно заполненной является МО $8a_{1g}(3d_{z^2}$ Co), которая лежит по энергии ниже некоторых двукратно заполненных МО иной симметрии. В основополагающей для полуэмпирической параметризации INDO применительно к КПМ работе [135] в расчетах без каких-либо комментариев используются состояния, нарушающие принцип *Aufbau*, т.к. без этого не удается добиться правильного соотношения спиновых и симметрийных свойств даже для тестового иона $CoCl_4^{2-}$. Наиболее существенной проблемой здесь представляется сомнительность самой идеи параметризовать полуэмпирический оператор Фока для переходных металлов, используя

в расчетах пробную волновую функцию, не являющуюся устойчивым решением задачи ССП (минимумом энергии).

Общеизвестным фактом является также плохая сходимость итераций при решении уравнений ССП для КПМ. Она тесно связана с проблемой правильного заполнения уровней, а значит – косвенно является проявлением корреляционных эффектов. Теоретический анализ критериев сходимости итераций в методе ССП, проведенный в работе [140] в линейном приближении, показал, что в случае наиболее часто применяющегося метода решения уравнений ССП – метода самосогласования одноэлектронной матрицы плотности – необходимым и достаточным условием сходимости итераций к (локальному) минимуму функционала энергии является требование соблюдения принципа *Aufbau* на каждом шаге. Именно это требование часто не выполняется при расчетах КПМ.

На основании приведенного анализа можно подвести общий итог попыткам построения полуэмпирических параметризаций для КПМ. Они могут быть успешными только в том случае, если приближение ССП адекватно описывает электронную структуру как тестового набора молекул, так и исследуемых объектов. Так, в рамках метода MNDO/d оказалось возможным получить удовлетворительное описание соединений, содержащих, например, атомы Ti в формальной степени окисления IV. Это отвечает соединениям с пустой d-оболочкой, т.е. именно таким, для которых трудно ожидать существенных проявлений корреляционных эффектов в ней.

2.1.2 Теория кристаллического поля

Основы теории кристаллического поля (ТКП) были заложены в классической работе Бете [94] (1929 г.), посвященной описанию расщеплений атомных термов в кристаллических полях различной симметрии.

Их качественная картина устанавливается при рассмотрении изменения симметрийных свойств атомных функций при понижении симметрии от сферической (в случае атома) до симметрии точечной группы кристаллического окружения. Атомные функции преобразуются по неприводимым представлениям группы вращений и отражений трехмерного пространства ($O(3)$). При понижении симметрии эти представления распадаются в прямую сумму неприводимых представлений соответствующей точечной группы (подгруппы группы $O(3)$). В соответствии с этим вырожденные в случае сферической симметрии атомные энергетические термы расщепляются на группы уровней с кратностями вырождения, отвечающими размерностям неприводимых представлений точечной группы, входящих в прямую сумму.

В квантовой механике расщепление термов описывается с помощью теории возмущений для вырожденных уровней. Гамильтониан электронов атома в кристаллическом окружении имеет вид:

$$H = H_0 + V_{cf} \tag{2.2}$$

где H_0 – гамильтониан электронов в d-оболочке иона переходного металла, включающий кинетическую энергию электронов, потенциал кулоновского взаимодействия электронов иона переходного металла между собой и с ядром, V_{cf} – эффективный потенциал кристаллического окружения. В базисе атомных функций с угловыми частями в виде сферических гармоник матричные элементы этого оператора можно оценить, сделав предположение о конкретной природе эффективного потенциала. Простейший выбор – модель изолированного иона переходного металла в окружении точечных зарядов. В этом случае матричные элементы оператора V_{cf} имеют вид [126]:

$$V_{mm'} = \sum_L Q_L V^L_{mm'};\ V^L_{mm'} = e^2 F_k(R_L) Y_k^{m-m'}(\theta_L, \phi_L) A_k^{mm'} \tag{2.3}$$

Здесь e – заряд электрона; Q_L – эффективный заряд атома L ли-

ганда; (R_L, θ_L, ϕ_L) – сферические координаты атома лиганда L (атом переходного металла находится в центре системы координат); $F_k(R_L)$ – функции, зависящие от расстояния R_L от атома металла до атома L; $Y_k^{m-m'}(\theta_L, \phi_L)$ – сферические функции с фазами, определенными по Кондону и Шортли [178] $A_k^{mm'},\ k = 0, 2, 4$ – численные коэффициенты, табулированные в монографии [126]. Матричные элементы $V_{\mu\nu}^L$ могут быть получены из $V_{mm'}^L$ с помощью унитарного преобразования от базиса сферических гармоник $|m\rangle$ к базису кубических гармоник $|\mu\rangle$.

Чтобы рассчитать энергии d-d-возбуждений в описываемой модели, необходимо диагонализовать матрицу гамильтониана (2.2), построенную в базисе n_d-электронных (n_d – число d-электронов) волновых функций. Матричные элементы гамильтониана выражаются через параметры расщеплений и параметры кулоновского отталкивания d-электронов – параметры Слэтера-Кондона $F^k, k = 0, 2, 4$ или связанные с ними параметры Рака A, B, C (см. ниже). В простейшем варианте ТКП вышеперечисленные величины рассматриваются как эмпирические параметры и определяются из сопоставления рассчитанных энергий возбуждения с экспериментальными. Такой подход позволяет с высокой точностью описывать спектры низших возбуждений примесных ионов в кристаллах и КПМ и успешно проводить отнесение экспериментально наблюдаемых в спектре полос поглощения. Однако, наличие в теории эмпирических параметров лишает данный подход предсказательной силы и делает его зависимым от полноты экспериментальных данных. Поэтому все дальнейшее развитие ТКП было связано с попытками получить независимые оценки параметров теории.

Первая такая попытка предпринята еще Ван Флеком [95]. Используя модель точечных зарядов он рассчитал величину $10Dq$ для иона Cr^{3+}, окруженного шестью молекулами воды, размещенными в вер-

шинах правильного октаэдра. Использование диффузных (медленно спадающих) слэтеровских функций в качестве атомных d-орбиталей позволило получить для $10Dq$ удовлетворительное согласие с экспериментом. Эффективный отрицательный заряд на атоме кислорода принимался равным $1.01e$ (что было весьма разумно с точки зрения позднейших расчетов электронного распределения).

Более поздние расчеты атомных волновых функций [179, 180] показали, что атомные волновые $3d$-функции спадают с ростом расстояния от ядра быстрее, чем атомные ОЭС, использованные в работах [95,181–183]. Использование хартри-фоковских волновых функций или же слэтеровских орбиталей с большими орбитальными экспонентами в качестве радиальных частей $3d$-орбиталей приводит в ионной модели к аномально низким величинам расщепления [180]. Это означает, что ионная модель упускает из вида некоторые типы взаимодействий, которые, тем не менее играют определяющую роль в КПМ т.к. ответственны за бóльшую (более 80 %) часть наблюдаемого расщепления.

Как мы видим, основная проблема, неразрешимая в рамках традиционной ТКП есть независимая оценка (расчет) параметров кристаллического поля, индуцированного окружением. Причина этой неудачи достаточно прозрачна – окружение иона переходного металла учитывается крайне упрощенно. Тем не менее ТКП правильно отражает основные качественные черты электронной структуры ионов переходных металлов в кристаллах и КПМ: наличие обособленной группы электронов в d-оболочке и симметрию внешнего поля, определяющего вид спектра низших возбуждений.

Модель углового перекрывания

Полуэмпирическим методом оценки параметров ТКП альтернативным простейшей ионной модели является разработанный Шаффером и Йоргенсеном [184–188] метод, именуемый "моделью углового перекрывания" (МУП) (см. также обзор в [189]). Отличие МУП от классической ТКП заключается в способе параметризации потенциала поля лигандов. В МУП предполагается, что энергии d-орбиталей в комплексе изменяются по сравнению с атомными энергиями в результате перекрывания с σ- и π-орбиталями лигандов. Тем самым, в отличие от классической ТКП предполагается наличие определенного набора ОЭС лигандов. Кроме того, вместо мультипольного разложения по сферическим гармоникам [189], в МУП для потенциала кристаллического окружения V_{cf} используют "ячеечное" разложение (cellular expansion) [187, 188, 190, 191]:

$$V_{\mu\nu} = \sum_l v^l_{\mu\nu} = \sum_l (v^l_{\mu\nu})_{stat} + \sum_l (v^l_{\mu\nu})_{dyn} \tag{2.4}$$

где μ, ν – d-функции металла. Суммирование ведется по всем ячейкам [191], которые, однако, не определены однозначно. Согласно МУП ячеечные вклады в матричный элемент кристаллического поля $v^l_{\mu\nu}$ связаны с величинами $e^l_{\lambda\lambda'}$ соотношением:

$$v^l_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\lambda'} R^{l+}_{\mu\lambda} e^l_{\lambda\lambda'} R^l_{\lambda'\nu} \tag{2.5}$$

Коэффициенты $R^l_{\lambda\mu}$ суть элементы унитарной матрицы, которая преобразует d-орбитали при повороте глобальной (лабораторной) системы координат (ГСК) к локальной системе координат, связанной с лигандом l и выбираемой так, чтобы ее ось Oz соединяла атом металла с донорным атомом лиганда (ДСК – двухатомная система координат). Возмущение, вызванное соответствующим лигандом, имеет матричное представление $e^l_{\lambda\lambda'}$. Величины $e^l_{\lambda\lambda'}$ рассматриваются как параметры МУП .

Как следует из (2.4), основное предположение теории МУП состоит в том, что возмущение d-орбиталей полем лигандов $V_{\text{МУП}}$ может быть представлено как сумма возмущений ν^l (ячеечных потенциалов) каждого из лигандов:

$$V_{\text{МУП}} = \sum_l \nu^l \tag{2.6}$$

Простейшие оценки для ячеечных потенциалов можно получить, например, в рамках метода МО ЛКАО для двухуровневой модели. Если рассмотреть взаимодействие (перекрывание) типа λ ($\lambda = \sigma, \pi, \delta$) между d-орбиталью металла ϕ_d и орбиталью ϕ_λ, представляющей собой смесь орбитали лиганда и соответствующих по локальной симметрии s- и p-орбиталей металла, то для энергии разрыхляющей МО преимущественно d-характера будем иметь [191]:

$$E_d^* = H_{dd} + \frac{\mid H_{d\lambda} \mid^2}{H_{dd} - H_{\lambda\lambda}},$$

где H_{dd}, $H_{\lambda\lambda}$, $H_{d\lambda}$ - матричные элементы одноэлектронного гамильтониана двухуровневой модели. Учитывая, что по определению ячеечных потенциалов $E_d^* = \langle \phi_d \mid \nu_\lambda^l \mid \phi_d \rangle$, получаем следующее выражение для ν_λ^l:

$$\nu_\lambda^l = H + \frac{H \, |\phi_\lambda\rangle\langle\phi_\lambda| \, H}{H_{dd} - H_{\lambda\lambda}}. \tag{2.7}$$

Успешное применение параметризационной схемы МУП при интерпретации данных электронной спектроскопии на основе значений извлекаемых из эксперимента параметров [189] свидетельствуют о том, что общая схема параметризации (2.5), (2.6), по-видимому, отражает некоторые общие черты электронной структуры большинства КПМ. Однако, численные оценки ее параметров, по формуле (2.7) не были особенно успешными. В результате МУП требует для своего применения больших наборов (ячеечных) параметров, специфичных для каждой пары металл-лиганд, что делает всю параметризацию необозримой. Последние разработки в этой области [192], основанные на

РМХ модели электронной структуры лигандов и их взаимодействия с d-оболочкой металла, также не привели к убедительным численным оценкам параметров МУП.

В настоящем разделе мы рассмотрели основные теоретические методы описания электронной структуры КПМ и проанализировали используемые в этих методах модели и приближения. Все особенности электронного строения КПМ связаны с наличием в атоме переходного металла частично заполненной d-оболочки, электронное строение которой существенно отличается по своему характеру от ситуаций, покрываемых приближением ССП. В d-оболочке переходного металла корреляции электронов играют существенно более важную роль по сравнению с органическими молекулами. Так, значения безразмерного параметра

$$X = \mid \bar{g}/\bar{\beta} \mid,$$

представляющего собой отношение полуэмпирических параметров гамильтониана КПМ ($\bar{g}$ – одноцентровый кулоновский интеграл, характеризующий величину кулоновского отталкивания внутри оболочки, и $\bar{\beta}$ – резонансный интеграл между орбиталью металла и подходящей по симметрии орбиталью лиганда, характеризующий делокализацию электронов за ее пределы) для различных валентных оболочек переходных металлов в составе комплексов можно рассматривать как меру "локализации" электронных корреляций в данной оболочке или меру "обособленности" ее электронов. 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 и в лигандах КПМ. Указанное соотношение величин X не имеет места уже для металлов второго переходного ряда. Эта оцен-

ка позволяет выявить основные особенности электронной структуры КПМ, отличающие эти соединения от соединений, не содержащих атомы переходных металлов. Они состоят в следующем:

- наличие в молекуле достаточно локализованных электронов частично заполненной валентной d-оболочки атома переходного металла;
- сильные корреляции внутри выделенной группы d-электронов атома переходного металла;
- незначительный суммарный перенос заряда между d-оболочкой атома переходного металла и лигандным окружением;
- наличие достаточно плотного спектра низкоэнергетических возбужденных состояний частично заполненной d-оболочки атома переходного металла (так называемого d-d-спектра).

Эти особенности составляют причины неприменимости приближения ССП для описания электронных спектров КПМ, и обосновывают необходимость применения специальных методов для описания d-электронов атома переходного металла в комплексе с явным учетом электронной корреляции внутри d-оболочки. Такое описание на феноменологическом уровне предоставляется ТКП [94, 95]. Все характерные особенности электронного строения КПМ зафиксированы в структуре этой теории и единственной серьезной проблемой остается получение непротиворечивых оценок ее параметров (величины поля). Эту проблему можно решить, если рассматривать ТКП как частный случай теории эффективного гамильтониана для одной из групп электронов N-электронной системы в присутствии других групп. Традиционная ТКП игнорирует все электроны вне d-оболочки, и учитывает лишь симметрию внешнего поля и электрон-электронное взаимодействие внутри нее.

2.2 Метод эффективного гамильтониана и электронная структура КПМ

Для корректного описания электронной структуры КПМ, как следует из выводов раздела 2.1, необходимо построить метод, который бы явно учитывал корреляции электронов в d-оболочке атома переходного металла и необходимые детали электронного строения лигандов. Кроме того, необходимо отразить и то, что для большинства комплексов суммарный перенос заряда между d-оболочкой и окружением является незначительным. Поэтому для волновой функции КПМ можно использовать функцию, отвечающую ионной модели ТКП, т.е. функцию с фиксированным числом электронов в d-оболочке. Последовательный вывод ЭГЭ d-оболочки в духе главы 1 позволяет выразить его параметры через характеристики электронной структуры окружения иона металла. Процедура явного учета корреляций после этого оказывается очень эффективной, поскольку распространяется только на d-оболочку, тогда как окружение может быть описано в менее коррелированном приближении.

В настоящем разделе мы построим полуэмпирический метод расчета электронной структуры КПМ, который позволяет рассчитывать d-d-спектры для большого числа комплексов разных типов.

Формулировка модели. Основные соотношения

Определим пространство многоэлектронных функций КПМ как подпространство в пространстве функций в представлении чисел заполнения ОЭС. В валентном приближении в качестве одноэлектронных базисных функций выберем атомные спин-орбитали, центрированные на атомах комплекса: $4s$-, $4p$- и $3d$-орбитали на атоме переходного металла и валентные орбитали на атомах лигандов. В соответствии с

общей теорией разобъем выбранный базис ОЭС – атомных орбиталей (АО) на две части, первая из которых ("d-система") содержит $3d$-АО переходного металла, а вторая ("лигандная подсистема" – l-система) содержит $4s$-, $4p$-АО переходного металла и валентные АО лигандов. Такое разбиение отражает главную особенность электронного строения КПМ – наличие обособленной группы сильно коррелированных d-электронов металла. В соответствии с таким разбиением полный гамильтониан КПМ в валентном приближении можно записать в виде:

$$H = H_d + H_l + V^c + V^r, \tag{2.8}$$

где H_d – гамильтониан d-электронов в поле остовов атомов комплекса; H_l – гамильтониан электронов лигандной подсистемы; V^c и V^r – операторы кулоновского и резонансного взаимодействия между двумя подсистемами, соответственно. Это, очевидно, соответствует общему рецепту разбиения (1.5).

Точные волновые функции состоянииий системы, описываемой гамильтонианом (2.8), можно представить как суперпозиции функций (1.7), отвечающих различным способам распределения N валентных электронов по двум подсистемам с естественным отождествлением d-оболочки с R-системой, а лигандов с M-системой. На основании физических соображений, обсуждавшихся выше, можно предположить, что основной вклад дают функции с числом d-электронов, отвечающим валентному состоянию атома металла в КПМ. В качестве приближенной волновой функции для описания электронного строения КПМ целесообразно выбрать функцию из подпространства с фиксированным числом d-электронов n_d (тем самым мы формализуем тип КПМ, которые будут рассматриваться – вернеровские комплексы). Вклады от функций с другим числом d-электронов будут учтены, как и было предложено в главе 1, при помощи техники парционирования Лёвдина.

Как и в общей теории, оператор V^c коммутирует с операторами

чисел частиц в d- и l-системах. В гамильтониане (2.8) только слагаемое V^r приводит к появлению ненулевого эффективного взаимодействия в (1.10). Поэтому $H^{\text{eff}}(E)$ (1.10) для КПМ можно представить в виде:

$$\begin{aligned} H^{\text{eff}} &= PH^0P + V^{rr} \\ H^0 &= H_d + H_l + V^c \\ V^{rr} &= PV^rQ(EQ - QH^0Q)^{-1}QV^rP \end{aligned} \tag{2.9}$$

Если ограничиться случаем таких комплексов, для которых энергии возбуждений в l-системе намного больше энергий возбуждения в d-оболочке металла (к таким системам относится большинство вернеровских КПМ с лигандами с замкнутыми электронными оболочками – F^-, Cl^-, Br^-, I^-, насыщенные органические молекулы с донорными атомами), основное состояние l-системы можно приближенно представить одним детерминантом Слэтера Φ^l с полным спином, равным нулю. Тогда волновая функция Φ_n принимает вид (1.8):

$$\Phi_n = \sum_k c_k^n \left| n_d S\sigma\Gamma\gamma k \right\rangle \wedge \Phi^l = \Phi_n^d \wedge \Phi^l \tag{2.10}$$

В этом случае спин и симметрия функций (2.10) совпадают со спином и симметрией волновых функций d-системы Φ_n^d. В предположении, что функции Φ_n^d и Φ^l удовлетворяют условию сильной ортогональности (1.3) пара связанных уравнений для них:

$$\begin{aligned} H_d^{\text{eff}}\Phi_n^d &= E_n^d\Phi_n^d \\ H_l^{\text{eff}}\Phi^l &= E^l\Phi^l \end{aligned} \tag{2.11}$$

повторяет (1.11) с поправкой на обозначения.

В соответствии со сделанными ранее замечаниями для оценки параметров ЭКП нам понадобится достаточно точное описание электронной структуры l-системы. Простой алгоритм оценки решений системы уравнений (2.11), предложенный в нашей работе [322], заключается в решении уравнения для Φ^l в приближении ССП, и вычислении

соответствующих одноэлектронной матрицы плотности, орбитальных энергий и коэффициентов МО ЛКАО. Они используются для построения H_d^{eff}.

В описываемой модели в соответствии с (1.14) энергии низколежащих возбужденных состояний всего комплекса отождествляются с энергиями возбужденных состояний d-системы, как это и должно быть в ТКП. Однако, в отличие от ТКП, данный подход явно учитывает электронную структуру лигандов.

Эффективный гамильтониан l-системы КПМ

Выражение для H_l^{eff} имеет вид:

$$H_l^{\text{eff}} = H_l + \langle\langle V^c \rangle\rangle_d + \langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_d, \tag{2.12}$$

где символ $\langle\langle \ldots \rangle\rangle_d$ означает усреднение по состоянию d-оболочки. Будем считать, что H_l записан в каком-нибудь из приближений семейства ZDO. В силу замечаний главы 1 для вычисления ЭГЭ d-оболочки необходимо знать спектр оператора H^0 в подпространстве $\operatorname{Im} Q$, определяемый в том числе орбитальными энергиями l-системы. Эти энергии должны быть вычислены в отсутствие d-системы, т.е. при учете полной экранировки части остовного заряда атома металла d-электронами, но без эффективного резонансного взаимодействия. Вследствие этого при расчете параметров электронной структуры (ПЭС) l-системы для использования последних в расчете ЭГЭ d-системы в выражении (2.12) необходимо отбросить слагаемое $\langle\langle V^{rr} \rangle\rangle_d$.

Слагаемое $\langle\langle V^c \rangle\rangle_d$, описывает кулоновское взаимодействие электронов l-системы с электронной плотностью в d-оболочке. Оно сводится к перенормировке одноэлектронных параметров затравочного гамильтониана H_l в соответствии с формулами [322]:

$$U_{ii}^{\text{eff}} = U_{ii} + \frac{n_d}{5} \sum_{\mu} g_{\mu i} \tag{2.13}$$

$$V_{LM}^{\text{eff}} = V_{LM} - e^2 n_d F_0(R_L) \tag{2.14}$$

Полученные выражения имеют простой физический смысл, согласующийся с представлениями о разделении остовного заряда между подсистемами в гибридных методах. В соответствии с (2.13) притяжение электронов на $4s$- и $4p$-орбиталях атома металла к остову металла ослабляется на величину кулоновского взаимодействия с d-электронами. Второй член в правой части (2.14) описывает экранирование заряда остова металла d-электронами, в результате которого притяжение электронов на орбиталях лигандов к остову металла также ослабляется. Мы видим, что для конструируемой нами теории КПМ характерным является разбиение полной системы на подсистемы, минимизирующее сильные (кулоновские) взаимодействия между ними: из-за экранировки части остовного заряда атома металла d-электронами суммарный заряд атома металла с точки зрения электронов l-системы оказывается равен формальной степени окисления (2 или 3). Если же обратиться к суммарному заряду *d-системы* как таковой, то он вообще окажется равным нулю.

Эффективный гамильтониан d-системы КПМ

Рассмотрим выражение для H_d^{eff}:

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

где символ $\langle\langle \ldots \rangle\rangle_l$ означает усреднение по основному состоянию l-системы. Затравочный гамильтониан d-электронов КПМ H_d имеет вид:

$$\begin{gathered} H_d = U_{dd} \sum_{\mu\sigma} \mathsf{d}_{\mu\sigma}^+ \mathsf{d}_{\mu\sigma} + \sum_{\mu\nu\sigma} V_{\mu\nu}^{\text{core}} \mathsf{d}_{\mu\sigma}^+ \mathsf{d}_{\nu\sigma} + \\ + \tfrac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu \mid \rho\eta) \mathsf{d}_{\rho\tau}^+ \mathsf{d}_{\mu\sigma}^+ \mathsf{d}_{\nu\sigma} \mathsf{d}_{\eta\tau}, \end{gathered} \tag{2.15}$$

где $\mathsf{d}_{\mu\sigma}^+ (\mathsf{d}_{\mu\sigma})$ – операторы рождения (уничтожения) электрона на d-орбитали μ с проекцией спина σ; U_{dd} – параметр притяжения d-электро-

нов к остову металла; $V^{\rm core}_{\mu\nu}$ – матричный элемент оператора взаимодействия d-электронов с остовами атомов лигандов; $(\mu\nu \mid \rho\eta)$ – двухэлектронный интеграл кулоновского взаимодействия.

Выражение для матричного элемента оператора $V^{\rm core}$ между двумя d-функциями с проекциями углового момента m и m' совпадает с (2.3).

В соответствии с (1.11) необходимо усреднить операторы V^c и V^{rr} по функции основного состояния l-системы Φ^l. Для $\langle\langle V^c\rangle\rangle_l$ получаем выражение:

$$\langle\langle H^c\rangle\rangle_l = \langle\langle H^c_1\rangle\rangle_l + \langle\langle H^c_2\rangle\rangle_l = \\ = \sum_\mu \sum_i g_{\mu i} P_{ii} \hat{n}_\mu + \sum_{\mu,\nu,\sigma} \sum_L V^L_{\mu\nu} P_{LL} \mathsf{d}^+_{\mu\sigma} \mathsf{d}_{\nu\sigma}.$$

Первый член в этом выражении описывает сдвиги d-уровней, обусловленные взаимодействием d-электронов с электронами на $4s$- и $4p$-орбиталях металла. Второй член представляет собой вклад от взаимодействия d-электронов с электронами на валентных орбиталях атомов лигандов. Сумма этого слагаемого и второго слагаемого в выражении (2.15) имеет вид оператора кристаллического поля, индуцированного эффективными зарядами на атомах лигандов.

Резонансный оператор V^r имеет вид:

$$V^r = -\sum_\sigma \sum_{\mu,j} \beta_{\mu j} (\mathsf{d}^+_{\mu\sigma} \mathsf{a}_{j\sigma} + \mathsf{a}^+_{j\sigma} \mathsf{d}_{\mu\sigma}),$$

где j – индекс МО l-системы, $\beta_{\mu j}$ – резонансный интеграл между μ-той d-орбиталью и j-той МО. Используя общую формулу (1.25), включающую запаздывающую (ret) и опережающую (adv) функции Грина l-системы [65, 66]:

$$G^{ret}_{ii}(z) = \langle\Phi_l|\mathsf{a}_i (F^{\rm eff}_l - z)^{-1} \mathsf{a}^+_i|\Phi_l\rangle \\ G^{adv}_{ii}(z) = -\langle\Phi_l|\mathsf{a}^+_i (F^{\rm eff}_l - z)^{-1} \mathsf{a}_i|\Phi_l\rangle \qquad (2.16)$$

(здесь $F^{\rm eff}_l$ – эффективный одноэлектронный оператор Фока l-системы, отвечающий гамильтониану $H^{\rm eff}_l$) и тот факт, что в силу принятого для

l-системы приближения ССП ее функция Грина принимает вид:

$$G^{\binom{adv}{ret}}(x,x';E)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\phi_i^*(x)\phi_i(x')}{E-\varepsilon_i\pm i\delta}, \tag{2.17}$$

и после суммирования по проекции спина σ получаем, соответственно:

$$\langle\langle V^{rr}\rangle\rangle_l=\sum_{\mu,\nu,\sigma}W_{\mu\nu}^{cov}\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{d}_{\nu\sigma}-2\sum_{\mu j}\beta_{\mu j}^2\frac{n_j^2}{\Delta E_{j\mu}},$$

где

$$W_{\mu\nu}^{\mathrm{cov}}=-\sum_i\beta_{\mu i}\beta_{\nu i}[G_{ii}^{ret}(I_d)+G_{ii}^{adv}(A_d)], \tag{2.18}$$

и функции Грина вычислены при значениях I_d, A_d их аргумента. Полюса функции Грина l-системы представляют собой величины потенциала ионизации I_i и сродства к электрону A_i, относящиеся к i-той l-МО, заполненной или вакантной, соответственно. С учетом того обстоятельства, что удаляемый (добавляемый) электрон переносится на атом (с атома) переходного металла, а не к (из) бесконечности, потенциалы ионизации и сродство l-системы примут вид:

$$I_i=-\epsilon_i-g_{di}$$
$$A_i=-\epsilon_i+g_{di},$$

где g_{di} – энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, помещенными в d-оболочке металла и на i-той l-МО.

Окончательно выражение для ЭГЭ d-системы H_d^{eff} имеет вид:

$$H_d^{\mathrm{eff}}=C+\sum_{\mu,\nu,\sigma}U_{\mu\nu}^{\mathrm{eff}}\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{d}_{\nu\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\rho\eta}\sum_{\sigma\tau}(\mu\nu\mid\rho\eta)\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{d}_{\rho\tau}^{+}\mathsf{d}_{\eta\tau}\mathsf{d}_{\nu\sigma}, \tag{2.19}$$

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

$$U_{\mu\nu}^{\mathrm{eff}}=\delta_{\mu\nu}U_{dd}+W_{\mu\nu}^{\mathrm{atom}}+W_{\mu\nu}^{\mathrm{ion}}+W_{\mu\nu}^{\mathrm{cov}}. \tag{2.20}$$

Здесь

$$W_{\mu\nu}^{\mathrm{atom}}=\delta_{\mu\nu}\sum_{i\in s,p}g_{\mu i}P_{ii}. \tag{2.21}$$

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

$$W_{\mu\nu}^{\text{ion}} = \sum_{L} Q_L V_{\mu\nu}^{L}, \tag{2.22}$$

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

$$W_{\mu\nu}^{\text{cov}} = -\sum_{j}^{(MO)} \beta_{\mu j}\beta_{\nu j}\left(\frac{(1-n_j)^2}{\Delta E_{dj}} - \frac{n_j^2}{\Delta E_{jd}}\right), \tag{2.23}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{dj} &= I_d + \epsilon_j - g_{dj} \\ \Delta E_{jd} &= -\epsilon_j - A_d - g_{dj}. \end{aligned} \tag{2.24}$$

В настоящем разделе описана теория электронной структуры КПМ, основанная на формализме эффективного гамильтониана. В ее основе лежит идея разбиения электронной системы КПМ на две подсистемы и использования разных уровней приближения для описания свойств этих подсистем. Это позволяет корректно учесть электронные корреляции там, где они наиболее важны – в d-оболочке переходного металла. Эта теория была использована при разработке полуэмпирического метода расчета электронной структуры КПМ пригодного также для расчета их оптических спектров. Мы рассмотрим применения этого метода в следующем разделе.

2.3 Электронное строение и d-d спектры КПМ.

Описанный в предыдущем разделе метод эффективного гамильтониана кристаллического поля – метод ЭГ/КП – был программно реализован и использован для расчетов электронной структуры и оптических спектров большого числа КПМ, для которых имеются достаточно надежные экспериментальные данные по геометрическому строению и

оптическим спектрам поглощения в видимой области (d-d-спектрам). Для расчета выбирались только такие комплексы, в которых низшими электронными возбуждениями являются возбуждения d-d-типа. Такое ограничение является необходимым для применимости сделанных при выводе теории предположений.

Детали параметризации и расчетов

Для проведения расчетов первоначально был разработан пакет программ "COMP77" для ЭВМ серии ЕС под управлением операционной системы виртуальных машин (VM/SP). В дальнейшем пакет развивался (был добавлен ряд опций) и перенесен в среду UNIX и PC (DOS, Windows). В настоящее время пакет существует под именем ECF. Программы написаны на алгоритмическом языке FORTRAN-77. Пакет состоит из двух основных частей: блока полуэмпирического расчета l-системы КПМ, и блока расчета спектра возбуждений в d-системе. В блоке, осуществляющем расчет l-системы, использовались видоизмененные подпрограммы пакета GEOMO [193], реализующего полуэмпирические методы CNDO, INDO, MINDO/2 и MINDO/3. Второй блок является полностью оригинальным и содержит подпрограммы [194], реализующие метод унитарной группы [195] для построения эффективного гамильтониана H_d^{eff} в базисе многоэлектронных функций d-системы. При дальнейшем развитии подхода была изучена возможность использования для расчетов l-системы всего набора полуэмпирических методов реализованных в пакете GEOMO, а также метода SINDO1 [196].

Детали параметризации метода ЭГ/КП описаны в [170]. Здесь упомянем лишь резонансные интегралы $\beta_{\mu j}$ между d-орбиталями и МО l-системы, которые понадобятся нам в дальнейшем. Они вычисляют-

ся по формуле:

$$\beta_{\mu j} = \sum_k c_{kj}\beta_{\mu k}$$

где c_{kj} – коэффициенты ЛКАО для j-й МО, а $\beta_{\mu k}$ – резонансные интегралы для пары АО μ и k. Для резонансных интегралов $\beta_{\mu k}$ между АО мы использовали формулу, применяющуюся в методе MINDO/3 [197]:

$$\beta_{\mu k} = (I_d^0 + I_k^0)S_{\mu k}\beta^{ML}, \mu \in M, k \in L$$

Здесь I_d^0 и I_k^0 - валентные потенциалы ионизации d-АО и k-й АО лигандов, соответственно [133]; $S_{\mu k}$ - интеграл перекрывания. Парные параметры β^{ML}, масштабирующие резонансные взаимодействия, были подобраны нами из условия наилучшего согласия рассчитанного и экспериментального d-d-спектров для октаэдрических КПМ с простыми лигандами (см. ниже).

Основной массив тестовых расчетов октаэдрических комплексов был выполнен в работах [322–324] и суммирован в [170]. Там же приведены значения всех полуэмпирических параметров, использовавшихся в расчетах. В рамках этих расчетов был произведен подбор полуэмпирических значений параметра β^{ML} для каждой пары металл-донорный атом. Мы лишь кратко остановимся на них с тем, чтобы уделить большее внимание расчетам КПМ, в которых с использованием метода ЭГ/КП удалось разрешить некоторые противоречия в интерпретации эксперимента (см. ниже).

Тестовые расчеты. Октаэдрические комплексы. Методом ЭГ/КП были проведены расчеты следующих комплексов: MF_6^{4-} , M = Mn, Fe, Co, Ni; MCl_6^{4-} , M = V, Mn, Fe, Co, Ni, $M(H_2O)_6^{2+}$, M = V, Mn, Fe, Co, Ni; и $M(NH_3)_6^{2+}$, M = Co, Ni. Спектр низших электронных возбуждений в этих комплексах является d-d-спектром и обычно интерпретируется на основе ТКП для октаэдрической (O_h) симметрии. Эмпири-

ческие параметры теории ($10Dq$, B и C) для этих комплексов хорошо известны [126, 189]. Результаты расчетов энергий возбуждения d-оболочек рассмотренных комплексов показывают, что подбором параметров β^{ML} удается добиться удовлетворительного согласия рассчитанных энергий с экспериментальными данными по спектрам поглощения, интерпретированными в рамках ТКП. Во всех случаях удается правильно воспроизвести симметрию и мультиплетность основного состояния. Этот результат подтверждает обоснованность выбранной нами модели и сделанных приближений.

Ковалентные вклады в расщепление одноэлектронных d-уровней являются следствием взаимодействия состояний вида (2.10) с состояниями с переносом заряда между подсистемами. Виртуальный перенос заряда с d-орбиталей на l-МО ($d \to l$) приводит к стабилизации (понижению энергий) d-орбиталей, а перенос в обратном направлении ($l \to d$) – к их дестабилизации (повышению энергий).

Сравнение ионного и ковалентного вкладов в величину расщепления d-уровней металла $10Dq$ показывает, что доминирующим является ковалентный вклад, определяемый электронной структурой лигандов. Основными взаимодействиями, приводящими к дестабилизации e_g-уровней металла, являются виртуальные переносы электрона с МО σ-симметрии относительно осей M-L. Незначительная дополнительная дестабилизация t_{2g}-уровней металла происходит в результате виртуального переноса электрона с МО, состоящих из p_π-орбиталей атомов лигандов.

Расчеты октаэдрических комплексов послужили прежде всего материалом для параметризации метода ЭГ/КП. Подгонка параметров проводилась по спектральным данным о d-d-переходах для тех комплексов, для которых в литературе одновременно имеются данные об их геометрической структуре. Мы не будем приводить обширные та-

Таблица 2.1: Результаты тестовых расчетов спектра октаэдрического иона $MnCl_6^{4-}$ в сравнении с экспериментом.

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

блицы сопоставления спектральных и расчетных характеристрик комплексов, имеющиеся в наших оригинальных работах и в [170]. Приведем в качестве примера результат тестового расчета спектра октаэдрического иона $MnCl_6^{4-}$ в сравнении с экспериментом (Табл. 2.1). Как можно видеть, для большинства линий подбор параметра позволяет добиться практически идеального согласия расчета и эксперимента. Суммарная информация, характеризующая качество подгонки параметров, такова. Было рассмотрено 16 комплексов, перечисленных выше. Для тестирования и параметризации метода было использовано 70 спектральных линий, интерпретированных экспериментаторами как d-d-переходы. В результате подбора параметров β^{ML} оказалось, что относительная ошибка превышает 10% в трех случаях из 70, а ошибка, превышающая 5% встречается еще в восьми случаях. Сами экспериментальные данные нельзя считать однородными, поскольку для некоторых высоколежащих переходов следует ожидать большой относительной ошибки за счет сильного взаимодействия с состояниями с переносом заряда $d \rightarrow l$ и $l \rightarrow d$. Такие линии идентифицируют-

ся в литературе, как вообще плохо поддающиеся описанию в рамках ТКП. Для всех остальных переходов ошибка расчета с подобранными параметрами сопоставима с ошибкой определения самих энергий переходов с учетом того, что нами были использованы данные по переходам как в кристаллах, так и в растворах, содержаших комплексные ионы. С учетом этого точность описания тестового набора можно считать удовлетворительной.

Тетраэдрические комплексные анионы MCl_4^{2-}. Значение расчетов тетраэдрических комплексов MCl_4^{2-} , M = Mn, Fe, Co, Ni методом ЭГ/КП для нашего подхода состоит в том, что такой расчет является простейшим тестом на переносимость параметров β^{MCl}. Низшими электронными возбуждениями в этих соединениях являются возбуждения d-d-типа, что позволяет использовать предложенный подход к описанию их электронной структуры. Расчеты проводили для идеально тетраэдрической геометрии комплексов. Качественно рассчитанная нами электронная структура l-системы рассматриваемых комплексов соответствует принятому в литературе описанию. В частности, порядок занятых МО лигандов на шкале энергии соответствует установленному на основании качественной теории МО и данных экспериментов по магнитному круговому дихроизму и фотоэлектронной спектроскопии [198, 199].

Расчеты проводились с использованием двухцентровых параметров β^{MCl}, подобранных по экспериментальным энергиям d-d-переходов в октаэдрических комплексах MCl_6^{4-}. Правильное предсказание мультиплетности и симметрии основного состояния комплексов MCl_4^{2-}, а также удовлетворительное согласие между рассчитанными и наблюдаемыми в эксперименте энергиями переходов свидетельствуют о хорошей переносимости (трансферабельности) параметров β^{MCl} между

Таблица 2.2: Результаты расчетов спектра тетераэдрического иона $MnCl_4^{2-}$ в сравнении с экспериментом.

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

КПМ с различными координационными числами. В качестве примера приведем результат расчета спектра иона $MnCl_4^{2-}$ с использованием параметра β^{MnCl}, подобранного для октаэдрического комплекса, в сопоставлении с экспериментом (Табл. 2.2). Мы видим практически идеальное согласие между расчетом и экспериментом. Возможность описать тетраэдрические комплексы при помощи параметров, подобранных для октаэдрических, свидетельствуют о внутренней согласованности теории.

Применение метода ЭГ/КП к анализу экспериментальных данных.

В предыдущих разделах были кратко описаны результаты параметризации и первичного тестирования метода ЭГ/КП. С учетом этих результатов представляется оправданным применение метода ЭГ/КП к более широкому кругу объектов в качестве инструмента исследования электронной структуры КПМ . Это будет сделано в настящем разделе.

Комплексы *trans*-$[M(H_2O)_4Cl_2]$. В комплексах этого ряда молекулы воды занимают экваториальные позиции, а в аксиальных позициях находятся атомы хлора [200]. В литературе характер расщепления d-уровней в поле лигандов устанавливают, исходя из качественных рассуждений, основанных на рассмотрении положения экваториальных и аксиальных лигандов в спектрохимическом ряду [126, 189]. Метод ЭГ/КП позволяет непосредственно рассчитать эти параметры. Поэтому представляется интересным проанализировать результаты расчетов параметров расщепления в тетрагональных комплексах $[ML_4Z_2]$ и сравнить эти результаты с экспериментальными данными по d-d-спектрам этих комплексов. Кроме того, интерес представляет дальнейшая проверка трансферабельности параметров метода уже при переходе от высокосимметричных (октаэдрических) КПМ, на которых параметризация была получена, к смешанным системам более низкой симметрии.

Наши расчеты [170, 325] параметров расщепления и d-d-спектров комплексов $[M(H_2O)_4Cl_2]$ для всех металлов в ряду M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni дали следующую последовательность d-уровней:

$$b_2(xy) < e(xz, yz) < b_1(x^2 - y^2) < a_1(z^2) \qquad (2.25)$$

Во всех случаях наблюдается количественное согласие между рассчитанной последовательностью одноэлектронных d-уровней и экспериментальными спектрами d-d-возбуждений. Единственным исключением является комплекс $[Co(H_2O)_4Cl_2]$. Спектры d-d-возбуждений и магнитные свойства комплекса $[Co(H_2O)_4Cl_2]$ детально исследовались экспериментально [201–203]. На основании магнитных измерений [201] и исследования электронных спектров поглощения поляризованного света в монокристаллах [202, 203] был сделан вывод, что основным состоянием является терм $^4A_2$ (для симметрии D_{4h}), возникающий при расщеплении основного терма $^4T_2$ (для симметрии O_h). Тем не менее в

отнесении электронных переходов в возбужденные состояния в литературе существуют значительные разногласия. Так, отнесение спектров в работе [202] соответствует последовательности d-уровней:

$$e(xz, yz) < b_2(xy) < a_1(z^2) < b_1(x^2 - y^2) \tag{2.26}$$

а параметры [203] отвечают последовательности

$$e(xz, yz) < b_2(xy) < b_1(x^2 - y^2) < a_1(z^2) \tag{2.27}$$

Обе они противоречили и результатам (2.25) нашего расчета и эксперименту для всех остальных металлов, которые находятся в согласии между собой. Ключевыми являются конечно же не различия в относительном положении $a_1(z^2)$ и $b_1(x^2 - y^2)$ уровней, а относительное положение вырожденного $e(xz, yz)$ и невырожденного уровней $b_2(xy)$. Понятно, что никаких физических причин, которые могли бы приводить к аномальному тетрагональному кристаллическому полю именно в случае иона Co^{2+} нет. Получающийся в нашем расчете порядок одноэлектронных состояний неизбежно приводит к пространственно вырожденному основному состоянию ^4E. Противоречие с экспериментом, однако, кажущееся, так как в работах [201–203] последний произвольно интерпретируется в терминах D_{4h} симметрии. Для пространственно же вырожденного состояния следовало бы ожидать ян-теллеровского искажения, которое и имеет место именно для тех кристаллических структур, для которых производились спектральные измерения, так как в действительности в комплексе $[Co(H_2O)_4Cl_2]$ атомы кислорода расположены не по вершинам квадрата, а по вершинам прямоугольника, что в результате приводит к понижению симметриии до D_{2h}, где пространственное вырождение уже невозможно. Поскольку доступный эксперимент ничего не говорить об основном состоянии помимо того, что оно высокоспиновое и пространственно невырожденное, следует признать, что именно экспериментальные отнесения [201–203]

приводили к ошибочным последовательностям одноэлектронных состояний, которые были исправлены нами [325] на основании расчетов методом ЭГ/КП.

Комплексы с азотсодержащими лигандами Азотсодержащие лиганды весьма важны с точки зрения приложений, – известна их роль как аналитических реагентов на металлы и важных элементов простетических групп ферментов (порфирины) – и многообразны в силу обилия типов химического окружения, в котором может появляться донорный атом азота и гибкости его гибридизационных форм, варьирующих от sp до sp^3. Это предопределяет важность азотсодержащих лигандов для проверки обоснованности одного из существенных предположений теории ЭГ/КП, а именно того, что все различия в ЭКП, индуцируемом лигандами, с данным донорным атомом могут быть воспроизведены в рамках полуэмпирического ССП расчета параметров электронной структуры l-системы комплекса.

Спин-активные комплексы Fe(II). В КПМ в зависимости от типа, числа и пространственного расположения лигандов возможны основные состояния с разной мультиплетностью центрального атома. Так, 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). Диаграммы Танабе-Сугано [126] представляют зависимость энергии состояний d-электронов в поле октаэдрической симметрии E/B от $10Dq/B$ (B – параметр Рака) для возможных электронных состояний иона произвольной конфигурации d^n. На диаграммах ионов конфигураций d^4, d^5, d^6 и d^7 имеется излом, слева от которого (слабое поле) комплекс имеет ВС основное состояние, а справа (сильное поле) – НС. В окрестности

излома на диаграмме Танабе-Сугано, т.е. в случае, когда поле лигандов таково, что $10Dq$ близка к средней энергии кулоновского взаимодействия электронов, молекула комплекса при небольшом изменении геометрических параметров и соответствующем изменении $10Dq$ изменяет мультиплетность центрального иона. Если изменение геометрии индуцируется изменением температуры или давления, такое явление называется спиновым переходом (СП – spin crossover, spin transition) или спиновой изомерией, а комплексы, обнаруживающие его – спиновыми изомерами или спин-активными комплексами. К настоящему времени известно более 100 таких веществ (см.обзоры [204,205]). Среди них соединения Co(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III), в том числе биядерные и смешаннолигандные комплексы. Основной массив экспериментальных данных относится к шестикоординированным псевдооктаэдрическим комплексам типа [Fe(II)·N_6] с органическими азотсодержащими лигандами, такими как 1,10-фенантролин (phen), 2,2′-бипиридин (bipy), 2,2′-би-4-дигидротиазин (btz), а также их производными. В общей формуле [Fe(II)·N_6] четыре атома азота относятся к указанным бидентатным лигандам (по два на каждый лиганд), а оставшиеся два – к монодентатным лигандам вида NCX, X – S, Se, BH_3 (в иных случаях все шесть атомов азота относятся к бидентатным лигандам, например, 2-пиколиламинам).

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

Такой набор свойств делает КПМ со спиновой изомерией привлекательным объектом как для тестирования метода ЭГ/КП, так и для его

применения как инструмента исследования. В нашей работе [326] были рассмотрены комплексы $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ и $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$, иллюстрирующие многие особенности СП (Рис. 2.1). Данные комплексы относятся к d^6-комплексам железа. СП наблюдаются в кристаллическом состоянии. Длина связи Fe-N(phen) составляет ≈ 2.2 Å (ВС, $T \simeq 293$ K) и 2.01 Å (НС, $T \simeq 130$ K); углы N(phen)-Fe-N(phen) составляют приблизительно 76°(ВС) и 82°(НС). Длины других связей в ВС и НС структурах мало (по сравнению с приведенными) отличаются друг от друга или вообще не изменяются.

Нами в работе [326] 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 $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$ $^1A_1 \rightarrow^3 T_{1g}$ 9930 см$^{-1}$ сопоставима с экспериментальной полосой 10400 см$^{-1}$, а рассчитанная средняя энергия переходов $^1A_1 \rightarrow^1 T_{1g}$ 17930 см$^{-1}$ с экспериментальной полосой 18500 см$^{-1}$. Для ВС изомера в эксперименте наблюдается плохо разрешенная полоса при 11900 см$^{-1}$. Наш расчет помещает высокоэнергетическую компоненту расщепленного по Яну-Теллеру разрешенного по спину перехода $^5T_{2g} \rightarrow^5 E_g$ при 10900 см$^{-1}$. В той же области энергий находятся запрещенные по спину переходы $^5T_{2g} \rightarrow^3 T_{1g}$ (средняя энергия – 10700 см$^{-1}$) и $^5T_{2g} \rightarrow^1 A_{1g}$ (10900 см$^{-1}$). Таким образом, можно считать согласие между расчетными и экспериментальными данными вполне приемлемым. Это совпадение достигнуто с использованием единой параметризации, что позволяет утверждать, что не только значения параметров ЭКП для фиксированной геометрии передаются

Рис. 2.1: Молекула $Fe(bipy)_2(NCS)_2$

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 [326]) мы предприняли в [327] исследование электронной структуры металлопорфиринов. ССП *ab initio* расчеты металлопорфиринов систематически дают неверный результат переоценивая относительную стабильность ВС основных состояний. В случае MnP (P – порфин) высокоспиновое состояние $^6A_{1g}$ есть истинное основное состояние [206]. Однако, в случае CoP полученное в *ab initio* расчете основное состояние оказывается квартетом [207], а для FeP – квинтетом [208]. В обоих случаях использование ограниченного КВ частично улучшает ситуацию в том отношении, что энергии состояний, отвечающих экспериментальному значению спина (дублет для кобальта и триплет для железа) понижаются; однако, основное состояние остается высокоспиновым в противоречии с экспериментом даже при достаточно широком наборе конфигураций [208]. Метод ЭГ/КП при применении к металлопорфиринам существенно улучшает ситуацию. Для планарной геометрии трех рассмотренных металлопорфиринов во всех случаях удается воспроизвесть экспериментальные спин и симметрию основных состояний с использованием параметров β^{MN}, подобранных для октаэдрических комплексов этих металлов.

Основываясь на успешном применении метода ЭГ/КП к описанию

основного состояния металлопорфиринов мы в работе [328] 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. Тем не менее для FeP известно на основании *ab initio* расчетов, что в узком интервале энергий вблизи основного состояния имеется множество электронных состояний [206, 208], различающихся своим полным спином и пространственной симметрией. В зависимости от тонких различий в геометрии ближайшего лигандного окружения иона железа любое из них может стать основным состоянием. Например, четырехкоординационный порфиринат железа(II) имеет триплетное (^3E_g, – редкий случай промежуточного спина), шестикоординационные порфиринаты железа(II) имеют синглетное (низкоспиновое, НС) основное состояние, а пятикоординационные (такие как в миоглобине см. ниже) – квинтетное (ВС) основное состояние. Кроме того, Перутцем [209] было сделано предположение, что СП гема (железо(II) порфирина) из ВС состояния в некоторое НС состояние, природа которого осталась непроясненной в [209], делает его реакционноспособным по отношению к присоединению молекулы кислорода. Более того, в [209] было отмечено, что изменения двух расстояний, а именно, расстояния между плоскостью кольца порфирина и атомом железа и между атомом железа и атомом азота имидазола могут быть важны для связывания малых молекул с гемом.

В работе [328] мы исследовали зависимость спина и симметрии основного состояния комплекса железо(II) порфирина с имидазолом от деталей геометрии лигандного окружения иона металла. Следуя пред-

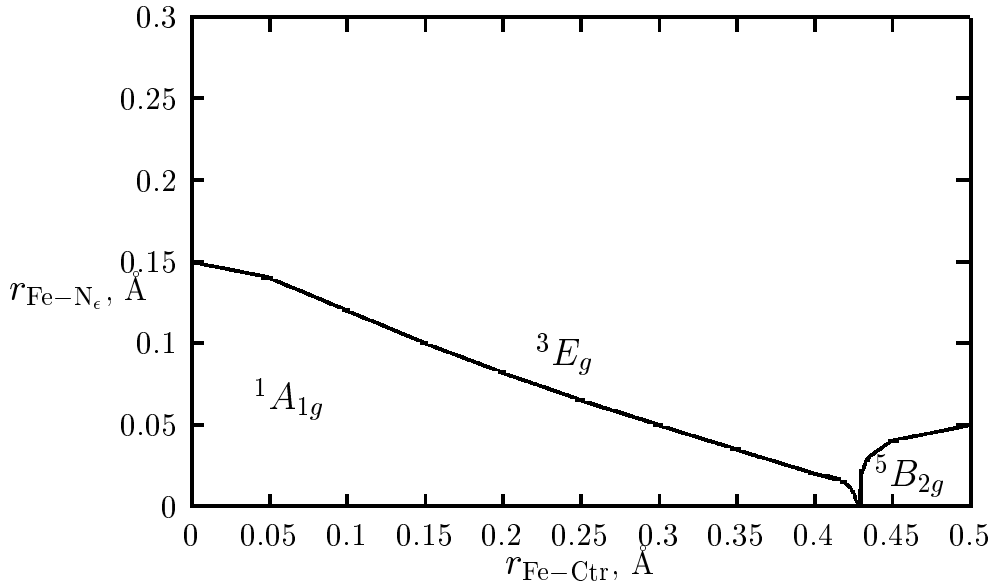


Рис. 2.2: Карта части координатной плоскости с областями, соответствующими основным состояниям гема разного спина

положению работы [209], мы рассмотрели часть двумерной плоскости в координатном пространстве, растянутом двумя координатами – расстоянием от атома 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. Дополнительно нас интересовал вопрос об энергии триплетного состояния относительно состояний НС и ВС. Согласно общей теории СП в комплексах железа(II) [210] близость этого состояния обеспечивает эффективную спин-орбитальную связь между ВС и НС состояниями, которая, снимая спиновый запрет, облегчает (кинетически) СП во втором порядке теории возмущений.

Результаты наших расчетов представлены на Рис. 2.2. 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) $^1A_{1g}$ явля-

ется 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 расчета [327] методом ЭГ/КП, который дает именно это основное состояние четырехкоординационного железо(II) порфирина (без аксиальных лигандов) в согласии с экспериментом [211].

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$^{-1}$ [210]. 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 [212]. 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 $\mathrm{см}^{-1}$) 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 [213], представляет значительный интерес. Для того, чтобы вычислить d-d-возбуждения ОПМ в литературе используется кластерное приближение, сводящееся к рассмотрению одиночного иона переходного металла (ИПМ) и его ближайшего окружения. Для проведения КХ расчетов в рамках этой общей постановки применяются различные версии *ab initio* методов, основанных на приближении ССП. В контексте вычислений ССП на кластерах ОПМ возникают две проблемы: одна более техническая, другая более фундаментальная. Первая состоит в том, что *ab initio* методы могут применяться только к кластерам небольшого размера из-за уже упоминавшегося катастрофического роста потребности в вычислительных ресурсах. По этой причине в рамках самих методов *ab initio* корректность кластерного приближения не может быть проверена путем увеличения размера кластера. При применении приближения ССП к ОПМ возникают те же проблемы, что и с другими (см. выше) КПМ – плохая сходимость итераций ССП, нарушение принцмпа *Aufbau* – т.е. все, что привело нас ранее к

необходимости создания специализированного метода расчета КПМ, основанного на применении групповых функций.

Полуэмпирический метод ЭГ/КП представляется удачным способом оценки энергий электронных состояний d-оболочек ИПМ в различных – в том числе и оксидных – матрицах. Однако, прежде чем делать это, представляется необходимым проанализироать вторую проблему, а именно, возможность использования метода ЭГ/КП в контексте кластерных расчетов. Для этого обратимся к общей формулировке метода (раздел 2.2). Формально отличие между "молекулярной" и "кристаллической" формами теории минимально и сводиться к замене МО на зонные состояния кристаллических матриц, в которые помещены примесные ИПМ. Ведущая часть расщепления – ковалентный вклад (2.18) – примет вид:

$$W_{\mu\nu}^{\mathrm{cov}} = -\sum_{n}\sum_{\mathbf{k}} \beta_{\mu n\mathbf{k}}\beta_{\nu n\mathbf{k}} \left(G_{n\mathbf{k}}^{(\mathrm{ret})}(I_d) + G_{n\mathbf{k}}^{(\mathrm{adv})}(A_d) \right), \qquad (2.28)$$

где $\mathbf{k}$ – волновой вектор, нумерующий электронные состояния кристалла внутри n-ной зоны, а запаздывающая и опережающая функции Грина, содержащие всю информацию об электронной структуре l-системы определены согласно (2.16). Как видно из (2.28) в твердотельном контексте собственные ОЭС оператора Фока нумеруются номером зоны n и волновым вектором $\mathbf{k}$. В такой постановке расчет с использованием минимального кластера представляется не очень обоснованным, так как для вычисления расщепления необходимо выполнить суммирование по всем зонным состояниям кристалла. Проблема здесь в том, что к результатам кластерного ССП расчета l-системы тем самым предъявляются требования, которым невозможно удовлетворить при применении минимального кластера: помимо воспроизведения распределения зарядов в решетке (что тоже непросто) оказывается необходимым гарантировать еще и то, что получающиеся МО кластера близки к состояниям бесконечного кристалла в весьма спе-

цифическом смысле – т.е. дают такой же, как и точные, результат суммирования в (2.28). Спектр ОЭС l-системы в кристалле разительно отличается от того, что может дать минимальный кластер, где есть только одно состояние (а значит и единственный полюс функции Грина) симметрии e_g, дающий вклад в расщепление d-оболочки, тогда как в кристалле состояния требуемой симметрии заполняют всю энергетическую зону, в которой непрерывно расположены полюса функции Грина. Эта ситуация может быть сколь-нибудь адекватно воспроизведена только при применении кластеров такого размера, при котором спектр ОЭС l-системы достаточно плотен.

В работе [329] мы провели кластерные расчеты ОПМ с учетом приведенных выше соображений – т.е. с использованием кластеров большого размера и сравнили их с результатами наших расчетов [330], выполненных на минимальных кластерах. Этот подход позволил нам оценить все эффекты кристаллического окружения. Эффективные заряды на атомах, полученные из расчета кластеров большого размера, 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 в объеме кристалла, но 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 ходе процедуры ЭГ/КП. Видно, что вычисленные эффективные заряды на атомах (0.8÷1.05) значительно отличаются от формальных (2.0) и от рассчитанных в [330] (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 [330], 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 [214]. Чтобы не загромождать изложение мы не приводим таблиц рассчитанных и экспериментальных энергий переходов, а ограничимся тем, что приведем график эмпирической функции распределения [215] отклонений расчетных энергий перехода от экспериментальных для CoO и NiO (Рис. 2.3, 2.4). Экспериментальные данные относятся к довольно сильно различающимся ситуациям: спектрам оптического поглощения в объеме кристалла и спектрам энергетических потерь электронов высокого разрешения (СЭПЭВР) на их поверхностях. Эти данные интерпретируются нами при помощи расчетов ЭГ/КП ионов металлов в объеме и на поверхности 5×5×5 кластеров. Из графиков видно, что ошибки расчета методом ЭГ/КП можно считать случайными: эмпириче-

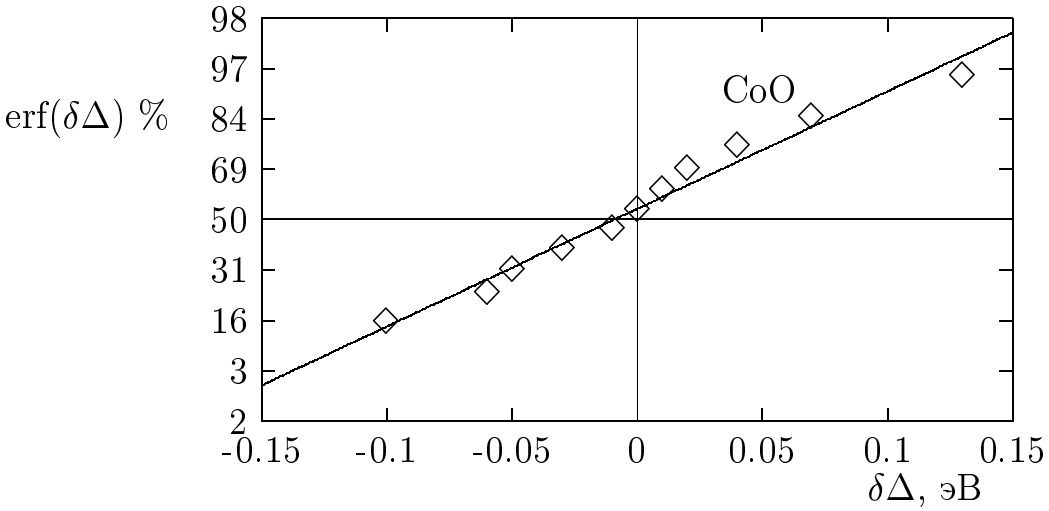


Рис. 2.3: Эмпирическая функция распределения ошибок расчета энергий *d*-*d*-переходов в CoO методом ЭГ/КП (в нормальном масштабе).

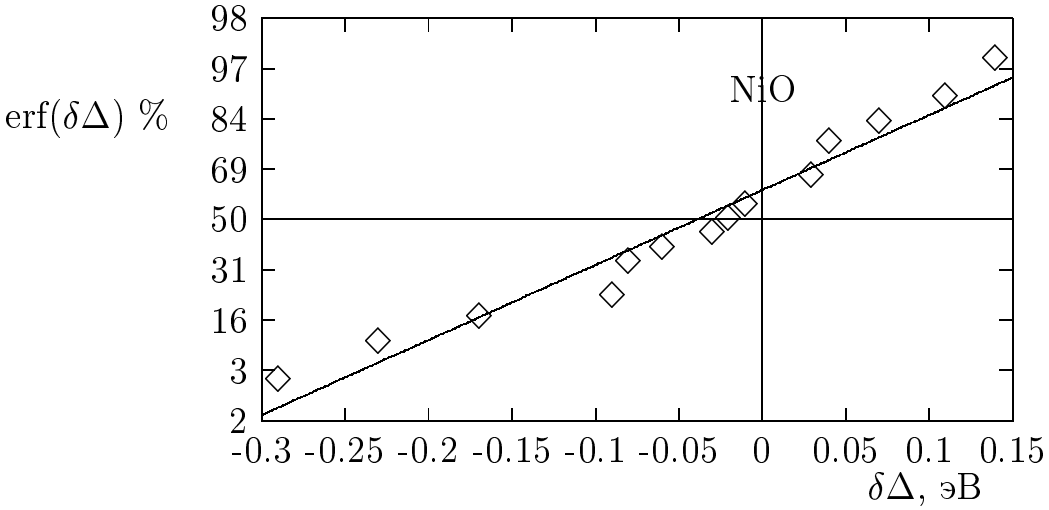


Рис. 2.4: Эмпирическая функция распределения ошибок расчета энергий *d*-*d*-переходов в NiO методов ЭГ/КП (в нормальном масштабе).

ская функция распределения разностей экспериментальных и рассчитанных энергий переходов спрямляется в т.н. нормальном масштабе. Оценка для наиболее вероятной ошибки (максимум плотности распределения, восстановленный по результатам спрямления эмпирической функции распределения в нормальном масштабе методом наименьших квадратов) составляет для CoO -0.009 эВ для NiO -0.039 эВ. Дисперсии (средние квадратичные уклонения) составляют 0.086 и 0.134 эВ, соответственно. Для столь разнородных данных, покрывающих интервал энергий переходов в 3.5 эВ, эту точность следует признать вполне приемлемой.

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, наблюдаемых в спектрах СЭПЭВР [216]. Согласно вычислениям и измерениям [216, 217], низшее возбужденное ^4E состояние имеет энергию 0.05 эВ. Это очень хорошо согласуется с вычислениями нашей работы [329] (0.03 эВ). Напротив, в [330] 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 [329] именно за счет рассмотрения кластеров достаточно большего размера (см. подробный анализ разных вкладов в ЭКП в нашей работе [331]).

Из проведенного исследования спектров ИПМ в оксидных решетках можно сделать вывод, что расчеты с использованием минимального

Таблица 2.3: 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 2.4: 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	[218]
CoO	0.88	1.03	0.93	0.90	1.00	[221]
FeO	1.01	1.15	1.07	1.04	1.20	[214]
MnO	0.94	0.90	0.86	0.84	-	-

Таблица 2.5: Энергия (эВ) d-d-переходов и переходов с переносом заряда, рассчитанные со стандартными параметрами метода ЭГ/КП в сопоставлении с энергиями первого максисума (Δ) [222] и других экспериментальных максимумов в спектрах отражения [223] купратов редкоземельных элементов с различными координационными чмслами Z ионов меди.

Соединение	Z	Δ	d-d-Переходы			Переходы с переносом заряда		
			$\rightarrow d_{xy}$	$\rightarrow d_{z^2}$	$\rightarrow d_{xz},\ d_{yz}$	Cu3d $\rightarrow$O2p/Cu4s		
La_2CuO_4	6	1.8	1.54	1.73	2.00	8.47	9.95	10.94
			1.8[а]	1.96[а]	2.25[а]	8.37[а]	10.11[а]	11.07[а]
						6.0[в]	7.0[в]	9.0[в]
$LaGdCuO_4$	5	1.65	1.40	1.74	1.97	8.81	10.97	11.14
			1.47[б]					
Eu_2CuO_4	4	1.60	1.62	2.39	2.41			
Nd_2CuO_4	4	1.45	1.49	2.24	2.26	8.80	10.52	11.11
Pr_2CuO_4	4	1.39	1.43	2.18	2.19			

[а] С поправкой параметров атомов O на маделунговское поле $e\Delta V$ = -3 эВ.

[б] С поправкой параметров атомов O на маделунговское поле $e\Delta V = -1$ эВ.

[в] Положения пиков в спектрах отражения La_2CuO_4 [223].

кластера (особенно ионов в объеме решетки) дают результат близкий 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 [332]. 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. Результаты расчетов в сопоставлении с экспериментом приведены в Табл. 2.5. Несмотря на использование там минимальных кластеров $CuO_Z^{2(Z-1)-}$ для моделировния иона Cu^{2+} координированного Z ионами O можно считать доказанным, что переходы в области $1.5 \div 2.0$ эВ в спектре отражения предшественников сверхпроводящих купратов, являются возбуждениями d-оболочек ионов меди, на возможность чего ранее было указано в [224].

Завершая описание применений метода ЭГ/КП к исследованию спектров d-d-возбуждений в КПМ и родственных системах упомянем, что в нашей работе [333] метод ЭГ/КП был реализован с использованием INDO параметризации для расчета электронной структуры l-системы, а в работе [334] распространен на комплексы трехзарядных ионов $3d$-элементов. В обоих случаях параметризация проводилась применительно к расчету основных состояний и спектров низкоэнергетических возбуждений d-оболочки их фторо-, хлоро-, аква-, амино- и цианокомплексов. Расчет энергий переходов в d-d-спектрах методом ЭГ/КП с подобранной нами параметризацией дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. Расхождения укладываются в интервал 1000 $см^{-1}$, за исключением цианидных комплексов, в которых некоторые рассчитанные энергии переходов отклоняются от экспериментальных полос до 2000 $см^{-1}$. Мы не останавливаемся здесь на этих вопросах подробнее.

2.4 Локальная версия ЭГ/КП и параметры МУП

Как уже было указано ранее, ионная модель ТКП дает оценки параметров кристаллического поля крайне низкого качества. Для преодоления этого недостатка, а также для того чтобы учесть разнообразие строения лигандов, в химии для параметризации ЭКП используется модель углового перекрывания (МУП). Основным ее недостатком является (как и в случае ионной модели) невозможность независимой теоретической оценки параметров. В тоже время теория ЭГ/КП, как мы показали выше, такую возможность предоставляет. Интерес в этой связи представляет установление связи между МУП и теорией ЭГ/КП. Этому посвящен настоящий раздел.

Теория ЭГ/КП [322] связывает ковалентный вклад в кристалличе-

ское поле со свойствами делокализованных канонических МО (КМО) l-системы. Согласно расчетам [322–325,327] именно ковалентое слагаемое дает главный вклад (80-90%) в расщепление уровней d-электронов (2.23). Остающиеся 10%-20% вносит кулоновское взаимодействие с эффективными зарядами атомов лигандов. МУП оперирует только с локальными величинами, которые, однако, не определены однозначно и не могут быть найдены иначе, как из подгонки экспериментальных данных [185, 191]. В работе [335] мы построили локальную версию метода ЭГ/КП и на ее основе – процедуру вычисления параметров МУП.

Мы сосредоточимся на ковалентной части кристаллического поля $W_{\mu\nu}^{cov}$ с тем, чтобы привести его к форме, совместимой с МУП и связать параметры последнего с электронной структурой лигандов. Для этого выполним унитарное преобразование КМО l-системы $|i\rangle$ – собственных состояний оператора Фока – к локализованным МО (ЛМО) $|L\rangle$ раздельно для занятых и вакантных КМО:

$$|L\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i \mid L\rangle \tag{2.29}$$

Суммирование по i в (2.29) 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:

$$\langle \alpha \mid L\rangle = \sum_i \langle \alpha \mid i\rangle\langle i \mid L\rangle, \tag{2.30}$$

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 $\max \Psi^4$ [225], которая наиболее проста технически.

Процедура $\max \Psi^4$ приводит к сильно локализованным состояниям. Те из них, что локализованы главным образом на донорных атомах, можно отождествить с неподеленными парами (НП). В рамках принятого метода локализации главный вклад в НП дают орбитали донорного атома ($\sim 93\%$ от s- и p-АО донорного атома), $4s$- и $4p$-АО металла доставляют $\sim 5\%$. Вклад от других АО не превосходит 2%. Также НП хорошо локализованы по энергии. В случае молекулы $[Fe(py)_6]^{2+}$ все вклады в НП лиганда пиридина попадают в четыре энергетических интервала шириной не более 0.1 а.е., дающих соответственно 4%, 19%, 30% и 29% (суммарно 93 %) веса НП. В случае комплексов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 93 % веса НП попадает в два таких интервала (16% и 78% , соответственно).

В базисе ЛМО резонансные интегралы приобретают вид:

$$\beta_{\mu L} = \sum_i \langle i \mid L \rangle \beta_{\mu i} \tag{2.31}$$

Подставив $\beta_{\mu i}$ в выражение для $W_{\mu\nu}^{cov}$ (2.23)) (далее резонансные интегралы $\beta_{\mu i}$ и $\beta_{\mu L}$ относятся, соответственно, к базисам КМО и ЛМО), получаем:

$$W_{\mu\nu}^{cov} = \sum_{LL'} \beta_{\mu L}\beta_{\nu L'}\{G_{LL'}^{ret}(I_d) + G_{LL'}^{adv}(A_d)\}. \tag{2.32}$$

Унитарное преобразование от базиса КМО к базису ЛМО l-системы не изменяет ковалентного вклада в ЭКП. Согласно нашим численным оценкам, резонансные интегралы $\beta_{\mu L}$ между d-АО и НП донорных атомов в $10 \div 100$ раз превосходят резонансные интегралы d-АО и любыми другимм ЛМО и, таким образом, доминируют в резонансном взаимодействии d- и l-систем. Поэтому, как было показано нами в [335], ограничение (2.32) только суммой диагональных вкладов ($L' = L$) по одним только НП приводит к ошибке в оценке расщепления не превышающей 0.1 эВ. Эта точность сопоставима с точностью самого́ метода

ЭГ/КП. Указанная приближенная оценка соответствует выражению:

$$W_{\mu\nu}^{cov} = \sum_{\Lambda} \sum_{L \in \Lambda} \beta_{\mu L} \beta_{\nu L} G_{LL}^{adv}(A_d), \tag{2.33}$$

где индекс Λ нумерует лиганды, индекс L – НП, локализованные на донорном атоме Λ-го лиганда, и учтено то обстоятельство, что, поскольку в НП дают вклад только заполненные КМО, то в ответ входит только опережающая функция Грина. Таким образом, мы приходим к локальной формулировке теории ЭГ/КП.

Теперь мы можем установить соотношение между методами МУП и ЭГ/КП. Согласно МУП [191] кристаллическое поле есть сумма статического и динамического вкладов:

$$V_{\mu\nu} = \langle d_\mu | V | d_\nu \rangle = (V_{\mu\nu})_{stat} + (V_{\mu\nu})_{dyn}. \tag{2.34}$$

С другой стороны, матричные элементы кристаллического поля в МУП выражаются в терминах ячеечного разложения (2.4). Связь ЭГ/КП и МУП состоит в том, что матричные элементы, определенные формулами (2.4), (2.22), (2.33), (2.34) должны быть равны. Мы идентифицируем кулоновское слагаемое метода ЭГ/КП (2.22) со статическим вкладом МУП, а ковалентный вклад $W_{\mu\nu}^{\rm cov}$ метода ЭГ/КП в форме (2.33) – с динамическим вкладом МУП. Далее, мы отождествляем индекс l (для ячеек) с индексом Λ (для лигандов). В соответствии с этим мы можем переписать (2.33) как

$$W_{\mu\nu}^{cov} = \sum_{\Lambda} (v_{\mu\nu}^{\Lambda})_{dyn}, \tag{2.35}$$

где

$$(v_{\mu\nu}^{\Lambda})_{dyn} = \sum_{L \in \Lambda} \beta_{\mu L} \beta_{\nu L} G_{LL}^{adv}(A_d), \tag{2.36}$$

и аналогично для статического вклада

$$(v_{\mu\nu}^{\Lambda})_{stat} = \sum_{L \in \Lambda} Q_L V_{\mu\nu}^{L}. \tag{2.37}$$

Найдем теперь ковалентный (динамический) вклад в параметры МУП $e^l_{\lambda\lambda'}$. Обращая соотношение между матрицей вкладов в кристаллическое поле $\mathbf{v}^\Lambda$ и матрицей параметров МУП $\mathbf{e}^\Lambda$, получаем:

$$\mathbf{R}^\Lambda \mathbf{v}^\Lambda \mathbf{R}^{\Lambda+} = \mathbf{e}^\Lambda \tag{2.38}$$

Разделяя динамические и статические вклады, имеем:

$$\mathbf{R}^\Lambda (\mathbf{v}^\Lambda)_{dyn} \mathbf{R}^{\Lambda+} = (\mathbf{e}^\Lambda)_{dyn}$$
$$\mathbf{R}^\Lambda (\mathbf{v}^\Lambda)_{stat} \mathbf{R}^{\Lambda+} = (\mathbf{e}^\Lambda)_{stat},$$

откуда:

$$(e^\Lambda_{\lambda\lambda'})_{dyn} \;=\; \sum_{\mu\nu} R^\Lambda_{\lambda\mu} [\sum_{L\in\Lambda} \beta^\Lambda_{\mu L} G^{adv}_{LL} (A_d)^\Lambda \beta^{\Lambda+}_{\nu L}] R^{\Lambda+}_{\nu\lambda'}, \tag{2.39}$$

где $\boldsymbol{\beta}^\Lambda_{\mu L}$ – резонансный интеграл между L-той ЛМО и μ-той d-АО металла в лабораторной системе координат. 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):

$$t^L_\lambda = \sum_\mu R_{\mu\lambda} \beta_{L\mu}, \tag{2.40}$$

то (2.39) приобретет инвариантный вид:

$$e^\Lambda_{\lambda\lambda'} = \sum_{L\in\Lambda} t^L_\lambda G^{adv}_{LL}(A_d) t^{L+}_{\lambda'}. \tag{2.41}$$

Выражение (2.41) определяет параметры МУП через величины, которые могут быть вычислены в локальном варианте метода ЭГ/КП. Матрица параметров МУП $\mathbf{e}^\Lambda$ определяется видом вектора резонансных интегралов $\mathbf{t}^L$, $L \in \Lambda$ в ДСК. Используя кватернионные обозначения $(s_L, \vec{v}_L)$ (3.8), для разложения НП по АО донорного атома (здесь мы принимаем, что каждый донорный атом вносит одну s-, и три p-АО в базис АО комплекса), легко выражаем вектор t^L_λ через резонансные интегралы между d-АО металла и АО донорного атома $\beta_{\mu\alpha}$ в той же

ДСК ($\mu = z^2, x^2-y^2, xz, xy, yz$ $\alpha = s, x, y, z$):

$$\begin{aligned} t_{\sigma}^{L} &= s_L \beta_{z^2,s} + (\vec{e}, \vec{v}_L)\beta_{z^2,p_z}, \\ t_{\pi x}^{L} &= (\vec{e}_{\xi}, \vec{v}_L)\beta_{xz,x}, \\ t_{\pi y}^{L} &= (\vec{e}_{\upsilon}, \vec{v}_L)\beta_{yz,y}, \end{aligned} \tag{2.42}$$

где $\vec{e}$ – единичный вектор, направленный от донорного атома к атому металла (орт z ДСК), а векторы $\vec{e}_{\xi}$ и $\vec{e}_{\upsilon}$ – перпендикулярные ему (x- и y-) орты ДСК. Интегралы δ-симметрии не появляются, если только d-орбитали не включены в базис АО лигандов.

В работе [335] мы рассчитали параметры $e_{\sigma} = e_{\sigma\sigma}$ и $e_{\pi} = e_{\pi\pi}$ по формулам (2.41). Результаты представлены в Таблице 2.6. Имеется удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями $10Dq$ для октаэдрических комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. 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.

Тетрагональный комплекс $[Ni(py)_4Cl_2]$ можно сопоставить с октаэдрическим аналогом $[Ni(py)_6]^{2+}$. Полученные по формуле (2.41) значения параметров $e_{\sigma}(py)$ и $e_{\sigma}(Cl)$ удовлетворительно согласуются с определенными из эксперимента значениями параметра асимметрии кристаллического поля DS [189]. Заметим, что вычисленное для пиридина в $[Ni(py)_4Cl_2]$ значение e_{σ} лишь незначительно отличается от значения e_{σ} для пиридина в $[Ni(py)_6]^{2+}$, что свидетельствует о переносимости полученных нами значений e_{σ}, по крайней мере для комплексов одного металла.

Комплекс $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ также имеет тетрагональную симметрию. Полученные по формуле (2.41) значения $e_{\sigma}(py)$ и $e_{\sigma}(NCS)$ удовлетворительно согласуются с определенными из эксперимента значениями параметров Мак-Клура $d\sigma$. В тоже время значения параметров e_{σ} для пиридина в комплексах разных металлов $[Ni(py)_4Cl_2]$ и $[Fe(py)_4(NCS)_2]$

Таблица 2.6: Оценки параметров МУП (динамическая и статическая часть). Значения $10Dq_{AOM}$ (в см$^{-1}$) вычислены из стандартного уравнения МУП

Комплекс	e_σ^{dyn}	e_π^{dyn}	e_σ^{stat}	$10Dq_{AOM}$	$10Dq_{ECF}$	$10Dq_{exp}$
$Co(NH_3)_6^{2+}$	3352	-	30	10050	10250	10100
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	3440	-	25	10320	10500	10800
$Ni(py)_6^{2+}$	3150	-	35	9750	10360	10150
(только НП)						
$Ni(py)_6^{2+}$	3150	160	35	9210	10360	10150
(НП,π-ЛМО)						
$Ni(py)_4\ Cl_2$	3600 (py)	-	30	-800(DS)	-	-2352(DS)
(только НП)	3200 (Cl^-)					
$Ni(py)_4\ Cl_2$	3600 (py)	150 (py)	30	-1100(DS)	-	-2352(DS)
(НП,π-ЛМО)	3200 (Cl^-)					
$Fe(py)_4(NCS)_2$	1550(py)	-	40	970(dσ)		600(dσ)
(только НП)	2830(NCS)					
$Fe(py)_4(NCS)_2$	1600(py)	80(py)		-	-	-
(НП,π-ЛМО)	3000(NCS)	200(NCS)		1050(dσ)		600(dσ)

существенно отличаются. Из формулы (2.41) следует, что характеристики электронной структуры самой молекулы пиридина влияют на величину e_σ через матричный элемент функции Грина по НП. Природа металла оказывает влияние на e_σ через величину сродства d-оболочки к электрону A_d, при котором вычисляется функция Грина и через величины резонансных интегралов $\beta_{\mu L}$. Численные данные свидетельствуют о том, что резонансные интегралы в комплексах $[Ni(py)_4Cl_2]$ и $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ отличаются примерно в 1.5 раза, что находится в согласии с разницей в величинах e_σ для лиганда пиридина в этих комплексах, с учетом квадратичной зависимости e_σ от резонансных интегралов в (2.41).

В настоящем разделе мы модифицировали теорию ЭГ/КП, которая позволяет вычислять кристаллическое поле, индуцированное лигандным окружением для разнообразных КПМ с хорошей точностью. Развитая нами локальная форма ЭГ/КП позволяет выразить кристал-

лическое поле как сумму вкладов НП отдельных лигандов. Это позволило нам найти явные формулы для параметров МУП, которые дают возможность вычислить эти величины, обеспечивая при этом удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Выражения для параметров МУП найдены путем отождествления локальных компонентов ЭГ/КП с ячеечными вкладами в МУП. Как оказалось, такой способ позволяет воспроизвести экспериментальные значения параметров МУП $e^{\Lambda}_{\lambda\lambda'}$ в пределах 10% точности. В стандартном формализме МУП величины $e^{\Lambda}_{\lambda\lambda'}$ являются специфичными для каждой пары лиганд-металл. Их зависимость от расстояния металл-лиганд и других геометрических параметров комплекса не может быть оценена. В рамках нашего подхода эти величины могут быть вычислены для произвольного расположения лигандов вокруг центрального атома переходного металла, а кроме того особенности электронной структуры лигандов учитываются явно соответствующей функцией Грина.

В настоящей главе мы обсудили простейшие применения метода эффективного гамильтониана для описания электронной структуры d-оболочки КПМ и для оценки (расчета) параметров кристаллического поля, индуцированного лигандами (окружающими ион металла атомами и группами). Физически различные условия, существующие в разных частях КПМ, требуют применения разных способов описания электронной структуры в этих частях. С учетом этих различий удалось построить эффективные гамильтонианы, учитывающие особенности физических условий в d-оболочке и лигандах, соответственно. На основе представленной теории нами

- создан оригинальный пакет программ ECF, предназначенный для расчета электронной структуры комплексов переходных металлов и родственных системах (оксидах); во всех случаях была по-

казана прекрасная способность эффективно и точно описывать имметрию, спин и энергии d-d возбужденных состояний широкого набора КПМ;

- 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;

- 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 высокотемпературных сверхпроводящих керамик;

- воспроизведены спин и симметрия основных состояний и спектры возбуждения d-оболочки спин-активного комплекса железа(II) и зависимость симметрии и спина основного состояния имидазольного комплекса железо(II) порфирина от геометрии;

- установлена связь предложенной теории с методом углового перекрывания, получены явные выражения для параметров последнего и разработана процедура независимой оценки этих параметов.

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

В предыдущей главе мы использовали разбиение электронов КПМ на группы для того, чтобы решить проблемы полуэмпирического описания их электрнной структуры и спектров низкоэнергетических возбуждений, не находившие своего решения на протяжении многих десятилетий. Результаты 2-й главы продемонстрировали полезность общей схемы разделения электронных переменных, использованной там. В данной главе мы приступаем к выполнению той программы обоснования гибридных QM/MM методов, которая была предложена в главе 1. Первым пунктом этой программы была разработка КХ метода описания электронной структуры молекул в терминах локальных ОЭС, адекватных особенностям их строения. В качестве побочного результата мы получим семейство полуэмпирических методов расчета электронной структуры органических молекул, обладающих свойством линейной зависимости объема необходимых вычислительных ресурсов от размеров системы. Проблема построения $O(N)$ КХ методов представляется на первый взгляд совершенно отличной от проблемы описания КПМ, чьи свойства определяются группой сильно коррелированных электронов в d-оболочке ИПМ (в противоположность слабо коррелированным электронам в органических лигандах). 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. Кубическая же зависимость необходимых для этого вычисли-

тельных ресурсов от размеров исследуемых систем представляется лишь техническим затруднением. Поэтому эти проблемы: построение методов линейного роста и гибридных методов, обычно рассматривают изолированно, хотя на самом деле между ними существует глубокая внутренняя связь. Они обе в конечном итоге сводятся к выбору адекватного способа разделения электронных переменных. Внимательный анализ волновой функции приближения ССП показывает, что и в случае органических молекул имеет место ряд существенных проблем. Так, асимптотическое поведение волновой функции приближения ССП при больших межъядерных расстояниях некорректно. Этот факт хорошо известен на примере молекулы водорода, для которой расчет энергии диссоциации в приближении ССП дает неправильные результаты. Причиной ошибки является то, что при увеличении межъядерного расстояния корреляции электронов играют все более существенную роль, что никак не отражается в волновой функции приближения ССП. Тот же дефект приближения ССП проявится во всех случаях, когда происходит гомолитический разрыв σ-связей. В полуэмпирических методах, основанных на приближении ССП, он компенсируется подбором параметров. Такой подбор, позволяя в определенной мере исправить получаемые численные характеристики молекул и их реакций, не позволяет исправить присущие методу ССП дефекты описания электронной структуры, а именно переоценку роли ионных конфигураций (или иными словами – флуктуаций заряда) на больших межъядерных расстояниях для разрывающихся связей.

Это побудило нас исследовать в работах [336–339] возможность применения приближенной волновой функции электронов в виде антисимметризованного произведения строго локализованных геминалей (АПСЛГ) в качестве альтернативы приближению ССП при построении полуэмпирического описания электронной структуры органиче-

ских молекул. Полуэмпирический метод может быть развит для разных типов волновых функций, выбор которых предопределен особенностями класса молекул, на расчет которых он ориентирован, и тех физических свойств или явлений, которые необходимо воспроизвести в его рамках. Строго локализованные геминали представляют собой двухэлектронные волновые функции полного КВ, построенные в базисе двух одноэлектронных функций, центрированных на атомах, между которыми имеется химическая связь. Такая волновая функция гарантировано имеет правильную асимптотику при разрыве соответствующей связи. В этой связи отметим, что доминирование приближения ССП при конструироании расчетных методов является в значтельной мере случайным: ведь *a priori* не ясно, какой путь предпочтительнее: учесть в первую очередь возможно более полно одноэлектронные переносы (резонанс) между различными АО, что приведет к делокализации ОЭС и некорректному описанию гомолитического разрыва σ-связей, или же сосредоточиться на учете парных корреляций электронов хотя бы внутри связей, чем обеспечить правильное с физической точки зрения поведение при гомолитическом разрыве, а затем уже учесть одноэлектронные переносы в качестве поправок. В настоящей главе мы исследуем вторую возможность.

3.1 Локальное описание электронной структуры органических молекул.

КХ объясняет основные экспериментальные факты и закономерности в области химии в терминах волновых функций. В то же время в теории используются такие интуитивные понятия, как химическая связь и неподеленная пара. Концепция химической связи тесно связана с понятием электронной пары, восходящим к Льюису [226]. Вопреки

очевидной важности этого понятия, оно практически не находит отражения в расчетных методах КХ. Большинство из них использует делокализованное описание, тогда как химическая связь существенно локальна. Использование в химии интуитивных понятий таких как "связь" или "неподеленная пара" оказывается возможным в силу того, что для этих концептов удовлетворяется предложенный в [6] критерий выделимости фрагментов в системе: "Фрагменты можно считать наблюдаемыми в том случае, если они проявляют воспроизводимое и естественное поведение. Если оказывается, что для рядов молекул изменения фрагментов укладываются на ту или иную кривую, параметры которой можно найти эмпирически, рассмотрев достаточное число членов ряда, то это доказывает, что выделение фрагментов имеет смысл". Очевидно, что это так в случае органических молекул, поскольку значительная часть экспериментальных фактов, относящихся к органической химии (хотя конечно же не все), интерпретируется в терминах локальных связей, которые в этом смысле являются наблюдаемыми (или, следуя [6] , – полунаблюдаемыми) объектами. В то же время эти понятия находятся в противоречии с понятиями молекулярной орбитали и другими, естественно возникающими при применении стандартных расчетных схем КХ. Причина этого противоречия в том, что концепции, возникающие в рамках приближения ССП, соответствуют экспериментам другого класса, а именно фотоэлектронной спектроскопии. Это в каком-то смысле напоминает реализацию принципа дополнительности.

Для примирения противоречия между разными типами концепций в литературе предложены многочисленные схемы *a posteriori* локализации результатов расчетов, выполненных методами ССП, в целях их интерпретации в химических терминах. В случае *a posteriori* локализации необходимо сначала решить задачу метода ССП и получить кано-

нические МО (КМО). После этого КМО локализуются. Возможность такой локализации гарантирована тем, что унитарные преобразования в пространстве заполненных и виртуальных МО по отдельности не изменяет N-электронную волновую функцию системы. Методы *a posteriori* локализации [225, 227–230] определяют некоторый функционал орбиталей, имеющий вид либо суммы орбитальных, либо парных орбитальных вкладов. Унитарное преобразование заполненных КМО подбирается так, чтобы максимизировать (минимизировать) выбранный функционал. Считается, что все эти критерии дают сходные как в качественном, так и в количественном отношении результаты. Это однако не совсем так. Результаты оказываются совпадающими или близкими к тому в случае применения указанных методов к простым системам вроде метана или аммиака. В более сложных ситуациях, например, при наличии σ- и π-подсистем в молекуле разные методы отличаются тем, что могут сохранять либо не сохранять симметрию в процессе локализации. Сам факт нарушения или сохранения симметрии в этом контексте не может служить критерием для того, чтобы отдать предпочтение тому или иному методу локализации, если только по каким-либо причинам не нужны именно симметризованные локальные ОЭС. Основная роль локальных ОЭС в литературе (помимо интерпретации результатов КХ расчетов) состоит в их использовани для построения методов линейного роста. Соответствующие работы содержат и информацию о локальных ОЭС, поэтому мы рассмотрим их кратко.

3.1.1 Локальные ОЭС и КХ методы линейного роста

Приближенные решения уравнений ССП

Большинство современных методов КХ базируются на приближении ССП с возможным последующим учетом корреляционных поправок

к энергии и волновой функции. Такие подходы сталкиваются с необходимостью диагонализации матрицы фокиана на каждой итерации процедуры самосогласования. Эта матрица имеет размер $N \times N$, где N – размерность базиса ОЭС, что приводит как минимум к N^3 зависимости затрат машинного времени (и других вычислительных ресурсов) от размера системы. Поэтому методы с более слабой зависмостью, чем кубическая (в частном случае линейной зависимости получившие название $O(N)$-подходов) должны избегать явной диагонализации матрицы фокиана. Это достигается при помощи различных техник, ориентированных на использование экспоненциального спадания элементов матрицы плотности с расстоянием и различных форм функционала энергии [231–236]. Однако, лишь немногие из них в состоянии сравниться с КХ по качеству описания электронной структры и свойств молекул [237].

Другие попытки построить методы линейного роста, отраженные в литературе, основаны на том, что матричные элементы фокиана между базисными функциями, центрированными на удаленных в пространстве атомах, оказываются малыми, и потому ими можно пренебречь. Это используется при построении вычислительно более эффективных полуэмпирических схем в работах [238, 239], где истинной диагонализации полной матрицы фокиана удается избежать за счет пренебрежения малыми матричными элементами. Вместе с тем, такое пренебрежение ничем не компенсируется, что приводит к более низкому качеству волновой функции по сравнению даже с однодетерминантным приближением метода ССП.

В работе [240] предложен метод получения решений уравнений ССП, использующий их оценки по теории возмущений, непосредственно приводящий к локализованным занятым и виртуальным МО и не требующий предварительного определения канонических МО. Этот подход, в

принципе, может служить основой для построения вычислительно эффективных КХ методов. Заметим, однако, что в рамках приближения ССП отсутствуют критерии однозначного выбора локальных состояний, а потому нет гарантии, что решения всегда будут получаться однозначно.

Применение теории возмущений. Метод ВКВЛО

Несмотря на определенные успехи, достигнутые в локальном ССП описании электронной структуры молекул, это не решает проблем, связанных с этим приближением как таковым. Для преодоления этих трудностей требуется учесть корреляции электронов. Локальные ОЭС позволяют сделать это значительно более эффективно, чем КМО, что в свою очередь позволяет достичь и вычислительной эффективности. Ранним примером реализации описанного общего подхода является метод ВКВЛО (PCILO – perturbational configuration interaction of localized orbitals) [241, 242]. Как отмечал один из авторов метода – Ж.-П. Мальриё [242], – метод ВКВЛО противоположен большинству методов КХ по всем своим фундаментальным концепциям. Так, в противоположность большинству методов, основанных на вариационном принципе, ВКВЛО основан на оценках энергии по теории возмущений. Подавляющее большинство методов использует одноэлектронное приближение ССП, хотя бы в качестве промежуточного этапа, тогда как формально ВКВЛО работает непосредственно с N-электронной функцией на уровне конфигурационного взаимодействия в полном N-электронном гамильтониане. ОЭС (МО) в большинстве методов получаются делокализованными, тогда как ВКВЛО использует только локализованные функции.

Все эти утверждения, являясь верными в принципе, не совсем точно отражают техническую сторону дела. Так, в противоположность

приведенным выше заявлениям авторов, в качестве нулевого приближения к основному электронному состоянию метод ВКВЛО использует волновую функцию одноэлектронного приближения, сконструированную из связевых волновых функций, определенных *a posteriori*. Связевые ОЭС получаются унитарным преобразованием КМО, подобранным на основании какого-либо критерия локализации [227–229]. Такой подход требует предварительного решения канонических уравнений Хартри-Фока и диагонализации матрицы размера $N \times N$. Кроме того сами процедуры локализации являются довольно ресурсоемкими (N^3 [240]).

Тем не менее, метод ВКВЛО представляет собой пример того, что вычислительно эффективные схемы не обязательно должны ограничиваться приближением ССП. Их создание возможно в том числе и за счет того, что электронные корреляции будут учтены в первую очередь. В отношении вычислительной эффективности приближение ВКВЛО позволяет снизить кубическую зависимость затрат машинного времени от числа одноэлектронных базисных функций до квадратичной. Как показывают расчеты конкретных молекул, для системы с числом базисных функций около 100 расчет электронной структуры методом ВКВЛО действительно примерно в 100 раз быстрее расчета с применением процедуры ССП [242] (при этом расчет ОЭС не производится – используются замороженные определенные заранее ОЭС).

Основным общим заключением, вытекающим из опыта применения метода ВКВЛО, следует считать демонстрацию того, что всевозможные условности, опирающиеся на элементы описания электронной структуры специфические для приближения ССП, не являются обязательными для теории. ВКВЛО конструктивно доказывает существование метода, вполне адекватно отражающего относительную энергетику (органических) молекул, но не предполагающего возникновения

противоречащих химической интуиции концепций, подобных представлению об общеобязательной и исключительной роли делокализованных КМО. Ключевым моментом здесь является возвращение к интуитивно ясному химику понятию химической связи. Недостатком является невариационность оценки энергии, которая конечно же снижает доказательную силу результатов, полученных этим методом. Применение теории возмущений (и то лишь во втором порядке) для учета корреляций электронов внутри связей представляется малообоснованным в силу того, что матричные элементы электрон-электронного взаимодействия, ответственного за примешивание возбужденных конфигураций, не малы по сравнению с энергией возбуждения. В этой связи представляет интерес построение метода, который бы не был противоположен традиционным методам КХ по столь многим параметрам одновременно.

Из анализа метода ВКВЛО можно сделать вывод о том, что естественной альтернативой применению метода ССП при построении методов линейного роста может быть уже обсуждавшееся нами приближение ГФ (1.1) [51, 52]. При таком подходе весь набор из N ортонормированных (ОЭС) разделен на M непересекающихся поднаборов (групп). Пробная волновая функция всей системы в приближении групповых функций представляется антисимметризованным произведением M антисимметризованных n_m-электронных функций (1.1). Если размер каждой группы существенно меньше размера всей системы, то потребность в вычислительных ресурсах для методов, основанных на приближении групповых функций растет как $M\,(N/M)^n$, то есть – линейно с ростом числа групп.

Приближение АПСЛГ.

Метод ВКВЛО обладает рядом существенных черт приближения ГФ (1.1). Основное отличие (и то не улучшающее а ухудшающее качество описания электронной структуры) состоит в том, что конфигурационное взаимодействие внутри связевых функций учитывается по теории возмущений. Однако, они могут быть учтены вариационно уже в нулевом порядке. С этой целью в работе [243] было предложено рассмотреть вариационную волновую функцию в форме антисимметризованного произведения строго локализованных геминалей (АПСЛГ). В рамках метода АПСЛГ базисный набор разделяется на поднаборы, каждый из которых приписывается к отдельной химической связи (или неподеленной электронной паре). Для каждого поднабора определяется двухэлектронная волновая функция – гемináль, выраженная в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов, построенных из базисных функций, отнесенных к этому поднабору. Амплитуды разложения геминали по этим детерминантам определяются вариационно. Такое построение, очевидно, отвечает частному случаю группового разложения (1.1) многоэлектронной волновой функции. Каждая из групп соответствует двухэлектронной связи (или НП). Таким образом метод АПСЛГ является частной реализацией формализма групповых функций, в котором в качестве строительного блока для N-электронной волновой функции используется отдельная химическая связь. Такой выбор оправдан тем, что [243]: (1) химические связи имеют относительно небольшое количество внутренних степеней свободы по сравнению со всей молекулой, (2) глобальные молекулярные свойства (энергия, дипольный момент и.т.п.) для определенных классов молекул могут быть с хорошей степенью точности представлены как суммы связевых вкладов (аддитивная схема [244,245]). Для некоторых свойств инкременты отдельных связей обладают свойством переноси-

мости от одной молекулы к другой в рамках достаточно широкого класса молекул.

Ограничения при использовании двухэлектронных групп при построении N-электронных функций в общем случае очевидны. В некоторых системах коллективный характер поведения электронов является существенным. Простейший пример: молекула бензола, описание системы π-электронов в которой требует рассмотрения шестиэлектронной группы помимо двухэлектронных групп. Другим примером является развитая в главе 2 теория ЭГ/КП, использующая в качестве одной из групп содержащую n_d электронов d-оболочку.

Приближение АПСЛГ было реализовано в [243] на *ab initio* уровне. Этот подход был протестирован лишь на небольшом количестве простейших молекулярных систем. Полученные результаты не позволяют сделать однозначный вывод о применимости этого приближения к расчету бóльших молекулярных систем, так как уже в случае молекулы CH_3F электронная энергия в приближении АПСЛГ оказывается заметно выше, чем в методе ССП при использовании идентичных базисов [246]. Расчет потенциальной кривой для диссоциации одной C-H связи в молекуле метана показал, что при межъядерном расстоянии C-H, близком к равновесному, приближение АПСЛГ приводит к более низкой энергии, чем обобщенный метод валентных связей (GVB), в то время как на диссоциационном пределе по не вполне понятной причине наблюдается обратное соотношение. В дополнение к указанным неопределенностям, в неэмпирической реализации [243] метода АПСЛГ были использованы биортогональные волновые функции, а вариационный метод определения амплитуд геминалей был заменен на метод моментов, что затрудняет интерпретацию результатов. В том же, что касается используемых ОЭС, то в реализации [243] они получаются *a posteriori* локализацией КМО, определенных в рамках ССП

процедуры.

В настоящем кратком обзоре мы представили некоторые проблемы, возникающие в КХ при попытках построить вычислительные процедуры относительно медленного роста, применимые к рассмотрению реалистически сложных молекулярных систем. Выход из положения в общем плане состоит в использовании локального описания электронной структуры. Для того, чтобы решить эту задачу, предлагается развить полуэмпирический КХ метод, который удовлетворял бы сформулированным выше требованиям локальности и линейного роста "по построению", т.е. в силу свойств используемой формы пробной волновой функции электронов. Возможным кандидатом на роль метода, удовлетворяющего поставленным условиям может быть полуэмпирическая реализация метода, использующего приближение АПСЛГ для пробной волновой функции электронов. Построению и тестированию такого метода посвящено последующее рассмотрение.

3.2 Параметры электронной структуры и энергия молекулярной системы в приближении АПСЛГ

В настоящем разделе мы рассмотрим полуэмпирический вариант метода антисимметризованного произведения строго локальных геминалей (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 $\mathsf{r}_{m\sigma}^+$ и $\mathsf{l}_{m\sigma}^+$ рождения электронов с проекцией спина σ на ОЭС $|r_m\rangle, |l_m\rangle$:

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

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 $|g_m\rangle$, а w_m пропорциональна *амплитуде* ковалентного (гомеополярного) вклада. Последний вклад совпадает с волновой функцией Гайтлера-Лондона. Специфический вид геминали (3.2) восходит к работе Вейнбаума [247]. Для НП остается только одна ионная конфигурация:

$$g_m^+ = \mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\beta}^+. \tag{3.4}$$

В качестве ОЭС $|r_m\rangle, |l_m\rangle$ для построения геминалей выберем строго локальные гибридные орбитали (ГО) [248]. На каждом атоме система таких ГО получается ортогональным преобразованием исходного набора АО. Выражение для соответствующих операторов уничтожения можно записать через ферми-операторы АО:

$$\mathsf{t}_{m\sigma} = \sum_{i \in T_m} h_{mi}^t(T_m) \mathsf{a}_{i\sigma}, \tag{3.5}$$

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. В отличие от других методов, использующих ГО, здесь они определяются вариационно – как и другие параметры волновой функции) – из условия минимума функционала энергии. Матрицы h, преобразующие базис АО, состоящий из одной s- и трех p-орбиталей, к базису ГО, являются элементами группы $SO(4)$ ортогональных преобразований в четырехмерном пространстве. Заметим, что группа $SO(4)$ т.е. группа ортогональных 4×4 матриц с единичным детерминантом образует так называемую динамическую группу [249], порождающую все возможные системы ГО на каждом их тяжелых атомов, действуя на

базисные АО, центрированные на них. 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:

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

Группа $SO(4)$ таким образом является шестипараметрической группой Ли с картой, заданной координатами $\omega_{\mu\nu}$ [250].

Строго локальные ГО могут быть также представлены как кватернионы [251], что отражает правила их преобразований при пространственных вращениях. Кватернион может быть охарактеризован как объект, состоящий из скаляра и 3-хмерного вектора: $\mathbf{q} = (s, \vec{v})$. Если заметить, что коэффициент s-орбитали s_m в разложении любой (m-той) ГО не изменяется под действием пространственных вращений, а коэффициенты p-функций преобразуются как компоненты 3-хмерного вектора $\vec{v}_m$, то понятно, что любая ГО может быть представлена как кватернион:

$$\mathbf{q}_m = (s_m, \vec{v}_m),\ s_m^2 + |\vec{v}_m|^2 = 1. \tag{3.8}$$

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

$$H = \sum_A H_A + \frac{1}{2}\sum_{A\neq B} H_{AB}. \tag{3.9}$$

В представлении ферми-операторов ГО (3.5) имеем одноцентровые вклады:

$$\begin{aligned} H_A = & \sum_{m\in A,\sigma}\left(\delta_{t_m t_{m'}}U^t_m - \sum_{B\neq A} V^A_{t_m t_{m'}B}\right)\mathsf{t}^+_{m\sigma}\mathsf{t}_{m'\sigma} - \\ & - \sum_{m_1<m_2}\sum_{\sigma}\beta^A_{m_1m_2}\left(\mathsf{t}^+_{m_1\sigma}\mathsf{t}_{m_2\sigma} + h.c.\right) + \\ & + \tfrac{1}{2}\sum_{\substack{m_1,m_2,\\ m_3,m_4\in A}}\sum_{\sigma\tau}\left(t_{m_1}t_{m_2}\mid t_{m_3}t_{m_4}\right)^A \mathsf{t}^+_{m_1\sigma}\mathsf{t}^+_{m_3\tau}\mathsf{t}_{m_4\tau}\mathsf{t}_{m_2\sigma}, \end{aligned} \tag{3.10}$$

и двухцентровые:

$$\begin{aligned} H_{AB} = & -\sum_{m_1\in A, m_2\in B}\sum_{\sigma}\beta^{AB}_{m_1m_2}\left(\mathsf{t}^+_{m_1\sigma}\mathsf{t}_{m_2\sigma} + h.c.\right) + \\ & + \sum_{\substack{m_1,m_2\in A,\\ m_3,m_4\in B}}\sum\left(\left(t_{m_1}t_{m_2}\mid t_{m_3}t_{m_4}\right)^{AB}\sum_{\sigma\tau}\mathsf{t}^+_{m_1\sigma}\mathsf{t}^+_{m_3\tau}\mathsf{t}_{m_4\tau}\mathsf{t}_{m_2\sigma}, \end{aligned} \tag{3.11}$$

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

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

В кватернионных обозначениях (3.8) имеем для одноцентровых молекулярных интегралов:

$$\begin{aligned} U^t_m &= s^2_m(U_s - U_p) + U_p \\ (t_m t_m \mid t_m t_m) &= C_1 + C_2 s^2_m + C_3 s^4_m, \\ g_{t_k t'_m} &= C_4 + C_5[s^2_m + s^2_k] + C_3 s^2_m s^2_k, \end{aligned} \tag{3.12}$$

где введены линейные комбинации C_n [340] пяти независимых параме-

тров Слэтера-Кондона [178]:

$$\begin{gathered} C_1^A = F_0^A(pp) + 4F_2^A(pp), \\ C_2^A = 2F_0^A(sp) + 4G_1^A(sp) - 2F_0^A(pp) - 8F_2^A(pp), \\ C_3^A = F_0^A(ss) - 2F_0^A(sp) - 4G_1^A(sp) + C_1^A, \\ C_4^A = 2F_0^A(pp) - 7F_2^A(pp), \\ C_5^A = 2F_0^A(sp) - G_1^A(sp) - 2F_0^A(pp) + 7F_2^A(pp). \end{gathered} \tag{3.13}$$

Из (3.12) видно, что одноцентровые молекулярные интегралы (и, следовательно, одноцентровая энергия) не зависят от направлений ГО.

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

$$\beta^{AB}_{t_1 m_1 t_2 m_2} = \sum_{i\in A}\sum_{j\in B} h^{t_1}_{m_1 i}(A) h^{t_2}_{mj}(B) \beta^{AB}_{ij}. \tag{3.14}$$

Притяжение электрона к другим остовам имеет вид:

$$V^A_{t_m t_m, B} = \sum_{i,j\in A} V^A_{ij,B} h^t_{mi}(A) h^t_{mj}(A). \tag{3.15}$$

Матричные элементы кулоновского отталкивания для ОЭС, локализованных на разных атомах A и B, имеют вид:

$$(t_{m_1} t_{m_1} \mid t'_{m_2} t'_{m_2})^{AB} = \sum_{\substack{i,j\in A \\ k,l\in B}} (ij \mid kl)^{AB} h^t_{m_1 i}(A) h^t_{m_1 j}(A) h^{t'}_{m_2 k}(B) h^{t'}_{m_2 l}(B). \tag{3.16}$$

В случае кратных связей необходимы еще двухцентровые двухэлектронные матричные элементы:

$$(t_{m_1} t'_{m_2} \mid \bar{t}'_{m_2} \bar{t}_{m_1})^{AB} = \sum_{\substack{i,j\in A \\ k,l\in B}} (ij \mid kl)^{AB} h^{t_{m_1}}_{m_1 i}(A) h^{t'_{m_2}}_{m_2 j}(A) h^{\bar{t}'_{m_2}}_{m_2 k}(B) h^{\bar{t}_{m_1}}_{m_1 l}(B), \tag{3.17}$$

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

Выражение для электронной энергии получается в терминах одно- и двухэлектронных матриц плотности. Их матричные элементы в базисе ГО в силу АПСЛГ структуры пробной волновой функции существенно упрощаются. Их явные выражения проще всего получить с

использованием формализма вторичного квантования. Так как операторы рождения электронов на правых и левых ГО подчиняются обычным соотношениям антикоммутации для ортогональных орбиталей, а операторы чисел заполнения ГО имеют стандартный вид:

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

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

$$\begin{gathered} \langle \Phi \left| \hat{n}_m^t \right| \Phi \rangle = \sum_\sigma \langle \Phi \left| \mathsf{t}_{m\sigma}^+ \mathsf{t}_{m\sigma} \right| \Phi \rangle = 2P_m^{tt} \\ P_m^{tt} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{t}_{m\sigma}^+ \mathsf{t}_{m\sigma} g_m^+ \, | 0 \rangle \\ P_m^{rr} = u_m^2 + w_m^2, P_m^{ll} = v_m^2 + w_m^2 \\ P_m^{rl} = P_m^{lr} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{r}_{m\sigma}^+ \mathsf{l}_{m\sigma} g_m^+ \, | 0 \rangle = (u_m + v_m) \, w_m \end{gathered} \tag{3.18}$$

и, очевидно, не зависят от σ. Диагональные матричные элементы одноэлектронной плотности в базисе ГО позволяют также определить эффективные заряды на атомах:

$$Q_A = 2 \sum_{t_m \in A} P_m^{tt} - Z_A, \tag{3.19}$$

где Z_A суть остовные заряды.

Для матричных элементов двухэлектронной плотности имеем:

$$\begin{gathered} \left\langle \Phi \left| \mathsf{t}_{m_1\sigma}^+ \mathsf{t}_{m_2\tau}'^+ \mathsf{t}_{m_3\tau}' \mathsf{t}_{m_4\sigma} \right| \Phi \right\rangle = \\ = \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_3 m_4} \delta_{m_1 m_3} \left(1 - \delta_{\sigma\tau}\right) \Gamma_{m_1}^{tt'} + \\ + \left(1 - \delta_{m_1 m_2}\right) \left[\delta_{m_1 m_4} \delta_{m_2 m_3} - \delta_{m_1 m_3} \delta_{m_2 m_4} \delta_{\sigma\tau}\right] P_{m_1}^{tt} P_{m_2}^{t't'}, \end{gathered} \tag{3.20}$$

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

$$\begin{gathered} \Gamma_m^{rr} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{r}_{m\beta}^+ \mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{r}_{m\alpha} \mathsf{r}_{m\beta} g_m^+ \, | 0 \rangle = u_m^2 \\ \Gamma_m^{ll} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{l}_{m\beta}^+ \mathsf{l}_{m\alpha}^+ \mathsf{l}_{m\alpha} \mathsf{l}_{m\beta} g_m^+ \, | 0 \rangle = v_m^2 \\ \Gamma_m^{lr} = \Gamma_m^{rl} = \langle 0 | \, g_m \mathsf{r}_{m\alpha}^+ \mathsf{l}_{m\beta}^+ \mathsf{l}_{m\beta} \mathsf{r}_{m\alpha} g_m^+ \, | 0 \rangle = w_m^2, \end{gathered} \tag{3.21}$$

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

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

$$E_{\text{attr}} = 2 \sum_A \sum_m (U^t_m - \sum_{B \neq A} V^A_{t_m t_m B}) P^{tt}_m \tag{3.22}$$

– притяжение электронов к остовам;

$$E_{\text{coul}} = \sum_A \sum_{m \in A} \left[(t_m t_m \mid t_m t_m) \, \Gamma^{tt}_m + 2 \sum_{m_1 < m_2} g^A_{t_{m_1} t_{m_2}} \, P^{t_{m_1} t_{m_1}}_{m_1} P^{t_{m_2} t_{m_2}}_{m_2} \right] \tag{3.23}$$

– электрон-электронное отталкивание на одном атоме.

Вклад в энергию от резонансного слагаемого в гамильтониане равен:

$$E_{\text{res}} = -4 \sum_m \beta^{R_m L_m}_{r_m l_m} P^{rl}_m. \tag{3.24}$$

Таким образом, структура волновой функции допускает перескоки электронов только между ОЭС внутри геминали, а делокализация электронов между геминалями оказывается неучтенной.

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

$$\begin{gathered} E_{\text{rep}} = 2 \sum_{A<B} \sum_{t_{m_1} \in A} \sum_{t'_{m_2} \in B} (t_{m_1} t_{m_1} \mid t'_{m_2} t'_{m_2})^{AB} \times \\ \times [2(1 - \delta_{m_1 m_2}) P^{tt}_{m_1} P^{t't'}_{m_2} + \delta_{m_1 m_2} \Gamma^{rl}_{m_1}]. \end{gathered} \tag{3.25}$$

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

$$E_{\text{m-b}} = -4 \sum_{t_{m_1} < t'_{m_2} \in A} (t_{m_1} t'_{m_2} \mid \tilde{t}'_{m_2} \tilde{t}_{m_1})^{AB} P^{rl}_{m_1} P^{rl}_{m_2}. \tag{3.26}$$

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

$$E_{\rm el}^{\rm APSLG} = E_{\rm attr} + E_{\rm coul} + E_{\rm res} + E_{\rm rep} + E_{\rm m-b}. \tag{3.27}$$

Полную энергию можно переписать

$$\begin{gathered} E_{\rm total} = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB}, \\ E_A = \sum_{m\in A}\Big\{\sum_{t\in\{r,l\}\cap A}[2U_m^t P_m^{tt} + (t_m t_m \mid t_m t_m)^{T_k}\Gamma_m^{tt}] + \\ + \sum_{k<m}\sum_{tt'\in\{r,l\}\cap A} 2g_{t_k t_{m'}}^{T_k} P_k^{tt} P_m^{t't'}\Big\}. \\ E_{R_m L_m}^{\rm bond} = 2\gamma_{R_m L_m}[\Gamma_m^{rl} - 2P_m^{rr}P_m^{ll}] - 4\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m} P_m^{rl} \\ E_{AB}^{\rm nonbond} = \left(Z_A Z_B D_{AB} + Q_A Q_B \gamma_{AB}\right), \end{gathered} \tag{3.28}$$

(для связаных атомов вклад несвязывающих взаимодействий $E_{R_m L_m}^{\rm nonbond}$ должен быть учтен) в виде наиболее близком к потенциальной энергии приближения ММ [9, 252]: в том смысле, что связанные и несвязанные атомы трактуются по-разному.

Молекулярные интегралы и элементы одно- и двухчастичной матриц плотности, входящие в выражение (3.28), определены выражениями (3.12) и (3.18)-(3.21), соответственно. Помимо молекулярных интегралов в выражение для полной энергии (3.28) входит функция D_{AB}, которая в приближениях MINDO/3 и NDDO описывает разницу остов-остовного отталкивания атомов A и B и кулоновского отталкивания электронов на тех же центрах.

Электронная энергия в приближении АПСЛГ зависит от двух классов параметров электронной структуры (ПЭС): (I) амплитуд u_m, v_m и w_m через элементы матриц плотности (3.18), (3.20), (3.21) и (II) элементов $SO(4)$ матриц $h(A)$ через молекулярные интегралы (3.12)-(3.17). Общее число независимых амплитуд из-за условия нормировки равно $2M$, где M – число химических связей, тогда как общее число параметров, определяющих матрицы $h(A)$, равно $6L$, где L – число тяжелых (неводородных) атомов в молекуле. Для определения оптимальных амплитуд каждой геминали, представляющей химическую

связь, конструируется 3×3 матрица эффективного гамильтониана в базисе конфигураций, входящих в ее определение (3.2), которая затем диагонализуется:

$$\begin{pmatrix} & & \\ & H_m^{\text{eff}} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ z_m \\ v_m \end{pmatrix} = \epsilon^m \begin{pmatrix} u_m \\ z_m \\ v_m \end{pmatrix}, \tag{3.29}$$

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

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

$$H_m^0 = \begin{pmatrix} \epsilon_m^R & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(\epsilon_m^R + \epsilon_m^L) - \Delta\gamma_m & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_m^L \end{pmatrix}; H'_m = -\sqrt{2}\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.30}$$

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

$$\begin{aligned} \epsilon_m^R &= 2U_m^r + (r_m r_m | r_m r_m)^{R_m} - 4\gamma_{R_m L_m} P_m^{ll} + \\ &+ 2 \sum_{B \neq R_m} \gamma_{R_m B} Q_B + 2 \sum_{\substack{t_{m_1} \in R_m \\ m_1 \neq m}} g_{r_m t_{m_1}}^{R_m} P_{m_1}^{tt}; \\ \epsilon_m^L &= 2U_m^l + (l_m l_m | l_m l_m)^{L_m} - 4\gamma_{R_m L_m} P_m^{rr} + \\ &+ 2 \sum_{B \neq L_m} \gamma_{L_m B} Q_B + 2 \sum_{\substack{t_{m_1} \in L_m \\ m_1 \neq m}} g_{l_m t_{m_1}}^{L_m} P_{m_1}^{tt} \\ \Delta\gamma_m &= \frac{1}{2} \sum_{t=r,l} (t_m t_m \mid t_m t_m)^{T_m} - \gamma_{R_m L_m} > 0. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Для волновой функции АПСЛГ справедлива также теорема Гельмана-Фейнмана. Поэтому, для функционала энергии, определенного выражениями (3.9) - (3.17), была разработана процедура оптимизации геометрической структуры молекулы, использующая аналитические градиенты, вычисляемые как средние по функции АПСЛГ от градиентов гамильтониана.

3.3 Полуэмпирические реализации приближения АПСЛГ

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 различных параметризаций.

3.3.1 Метод APSLG-MINDO/3

При полуэмпирической параметризации метода АПСЛГ мы первоначально исходили из параметризации MINDO/3 [197], которая удовлетворительно воспроизводит энергетические характеристики и геометрические параметры органических соединений при использовании пробной волновой функции валентных электронов приближения ССП. Кроме того, как было отмечено в [253], одноцентровые параметры электронного отталкивания метода MINDO/3 близки как к оценкам, получаемым из спектров свободных атомов и ионов [254], так и к оценкам параметров [14], сделанным в рамках теории эффективного гамильтониана валентной оболочки. Это позволяет сделать вывод о том, что одноцентровые параметры электроннного отталкивания метода MINDO/3 достаточно универсальны.

В рамках приближения MINDO/3 притяжение электронов к "чужим" остовам и двухцентровые матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов не зависят от орбитального квантового числа l, – одинаковы для s- и p-АО, и могут быть выражены через единственный двухцентровый интеграл γ_{AB} и заряды остовов Z_B для любых ГО. Также тождественно обращается в нуль вклад (3.26).

Таблица 3.1: Параметры β_{AB} методов APSLG-и SCF-MINDO/3.

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

Для подбора резонансных параметров был проведен расчет электронной структуры, геометрической структуры и теплот образования ряда тестовых "органических" соединений, содержащих атомы водорода, углерода, азота и кислорода. Тестовый набор заимствован из работ, посвященных параметризации полуэмпирических методов MNDO [255], AM1 [256] и PM3 [257]. Полученные параметры β_{AB} метода APSLG-MINDO/3 в сравнении с аналогичными величинами метода SCF-MINDO/3 приведены в Таблице 3.1. Близость параметров двух методов, использующих принципиально различные пробные волновые функции электронов, свидетельствует об определенной внутренней согласованности параметризации MINDO/3. Чтобы не загромождать изложение мы не приводим здесь обширных таблиц рассчитанных и экспериментальных теплот образования [258,336], а ограничимся тем, что приведем график эмпирической функции распределения [215] отклонений рассчитанных методом APSLG-MINDO/3 теплот образования органических соединений (с подобранными параметрами) от экспериментальных и результаты аналогичного построения для метода SCF-

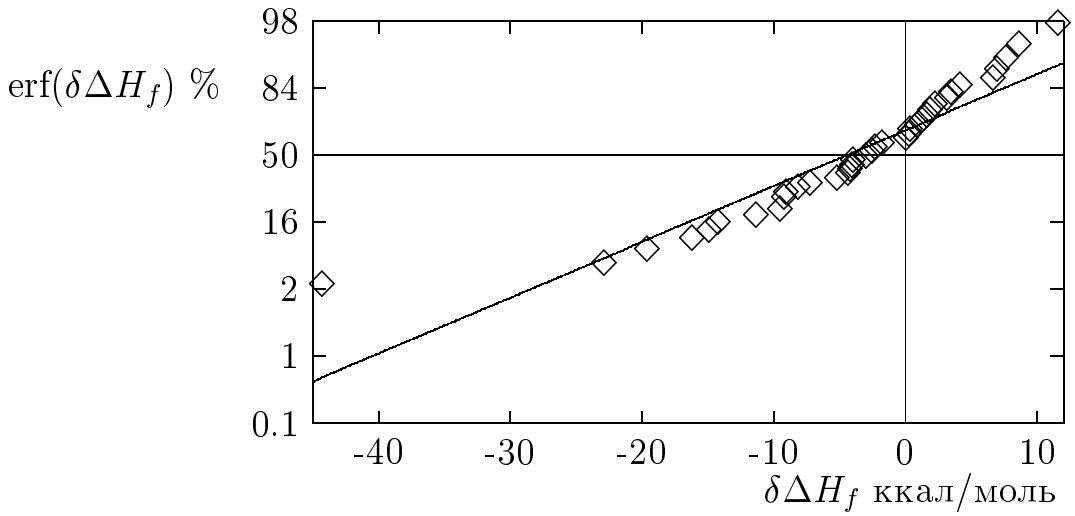


Рис. 3.1: Эмпирическая функция распределения ошибок (ккал/моль) расчета теплот образования тестового набора органических молекул методом SCF-MINDO/3.

MINDO/3 (Рис. 3.1, 3.2).

Можно видеть, что на тестовом наборе (40 теплот образования для молекул, содержащих атомы H, C, N и O, а так же одинарные и кратные связи) ошибки метода SCF-MINDO/3 с хорошей точностью распределены нормально (эмпирическая функция распределения спрямляется в нормальном масштабе). В тоже время следует заключить, что с точки зрения метода APSLG-MINDO/3 тот же набор молекул представляется гораздо менее однородным (спрямление в нормальном масштабе выполняется значительно хуже). Тем не менее оказывается, что в случае APSLG-MINDO/3 и дисперсия и систематическая ошибка оказываются несколько меньшими (10.98 ккал/моль и -1.57 ккал/моль), чем соотвествующие значения для SCF-MINDO/3 (12.01 ккал/моль и -4.45 ккал/моль, соответственно).

Анализ результатов расчетов [336] показывает также, что для нормальных углеводородов метод APSLG-MINDO/3 с несколько большей точностью передает свойство аддитивности полной энергии, чем основанный на одноэлектронном приближении метод SCF-MINDO/3. На-

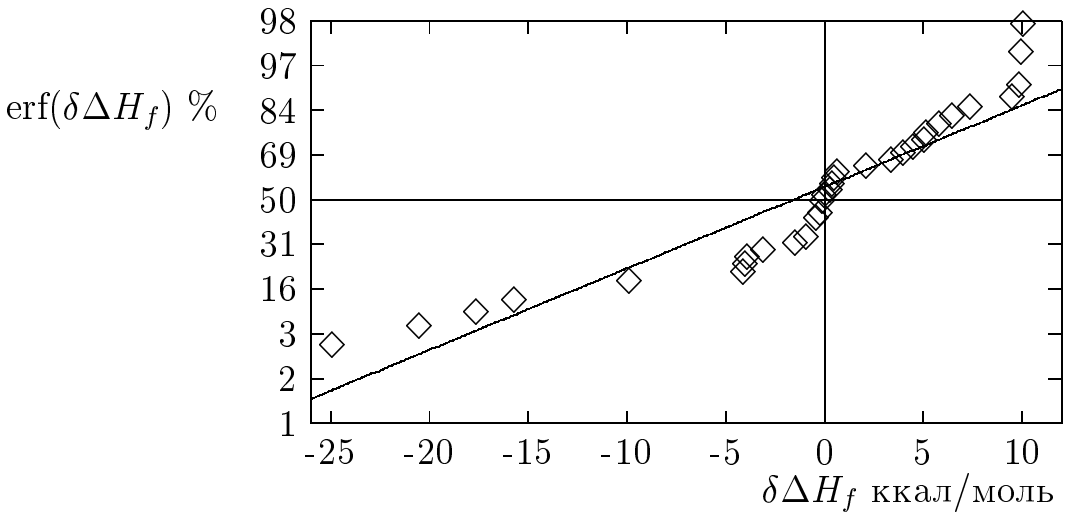


Рис. 3.2: Эмпирическая функция распределения ошибок (ккал/моль) расчета теплот образования тестового набора органических молекул методом APSLG-MINDO/3.

против, 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 [дли-

ны 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)]. Приведенное расхождение между экспериментальными и рассчитанными величинами для несвязанных атомов углерода объясняется неудовлетворительным описанием разветвленных соединений в рамках подхода MINDO/3 (см. ниже).

3.3.2 Семейство методов APSLG-NDDO

Несмотря на определенные успехи, достигнутые при совместном использовании параметризации MINDO/3 и приближения АПСЛГ для пробной волновой функции, некоторые проблемы не были разрешены в рамках этого подхода. Теплоты образования для ненасыщенных органических соединений оказываются сильно занижены, тогда как для разветвленных молекул – сильно завышены; длины химических связей между атомами с НП систематически занижены и углы между связями в целом воспроизводятся неудовлетворительно. Эти недостатки (присущие, как будет видно, *параметризации* MINDO/3) частично устранены в рамках методов ССП с гамильтонианами NDDO. Поэтому представляется интересным рассмотреть полуэмпирические схемы на основе пробной волновой функции АПСЛГ, использующие NDDO параметризации гамильтониана – MNDO [255], AM1 [256] и PM3 [257]. Это было сделано в нашей работе [339].

В случае параметризаций NDDO резонансные параметры определяются не для пар атомов, а для типов орбиталей одного атома, что делает процедуру параметризации более сложной. В Табл. 3.2 приведены подобранные для всех трех параметризаций NDDO резонансные параметры для атомов H, C, N, O и F в сравнении с параметрами соот-

Таблица 3.2: Резонансные параметры β_i^A (эВ)

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

ветствующих методов, использующих приближение ССП [255–257, 259, 260]. Как было показано, методы APSLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3 имеют приблизительно одинаковую точность при расчете теплот образования органических соединений. Существенные расхождения с экспериментом (в обоих случаях) наблюдаются при оценке теплот образования разветвленных соединений. Эти теплоты существенно переоценены при использовании волновых функций как АПСЛГ, так и ССП приближения. Понятно, что учет внутрисвязевой электронной корреляции не позволяет исправить этот дефект параметризации MINDO/3. Параметризация NDDO частично исправляет этот недостаток за счет более детального учета двухцентровых интегралов.

В нашей работе [339] приведены данные расчета теплот образования с использованием всех трех параметризаций (MNDO, AM1 и PM3) и обоих типов вариационной волновой функции (АПСЛГ и ССП). График эмпирической функции распределения [215] отклонений результатов расчетов теплот образования органических соединений мето-

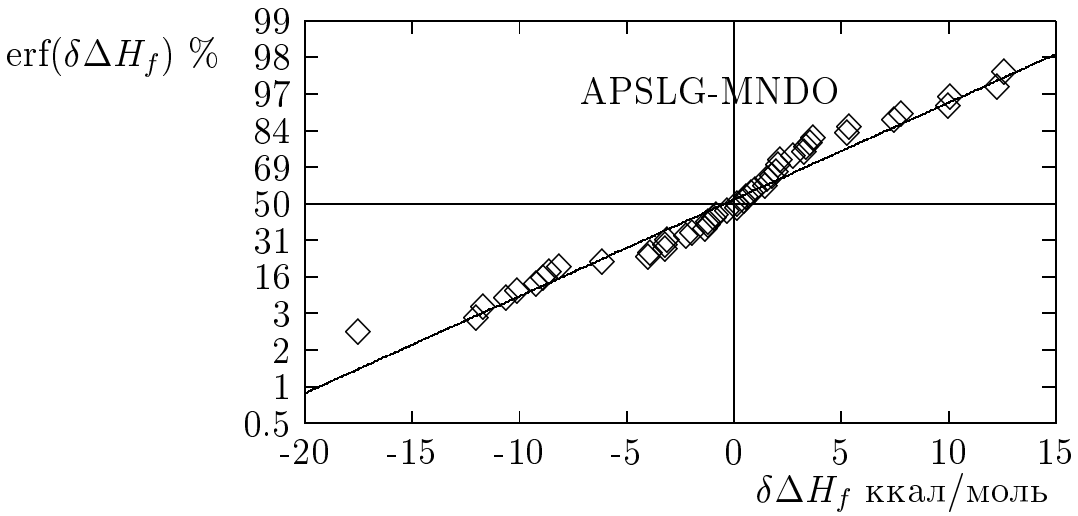


Рис. 3.3: Эмпирическая функция распределения ошибок (ккал/моль) расчета теплот образования тестового набора органических молекул методом APSLG-MNDO.

дом APSLG-MNDO от эксперимента приведен на Рис. 3.3. Аналогичное построение для метода SCF-MNDO приведено на Рис. 3.4. Видно, что в обоих случаях эмпирические функции распределения ошибок оказываются с замечательной точностью близки к нормальной, т.е., что ошибки расчета по крайней мере в рассмотренном наборе данных являются случайными. В случае APSLG-MNDO практически отсутствует систематическая ошибка – наиболее вероятное значение ошибки равно -0.5 ккал/моль, тогда как для SCF-MNDO эта величина составляет около -3 ккал/моль.

В то же время, проблемы методов NDDO, проявляющиеся при использовании функции приближения ССП, наследуются приближением APSLG-NDDO. На примере молекулы кубана [258, 339] можно видеть, что методы SCF-MNDO и APSLG-MNDO оба дают очень большие (и близкие) ошибки в теплоте образования, тогда как методы SCF-AM1 и APSLG-AM1 оба замечательно воспроизводят ее экспериментальное значение. Интересно заметить, что в случае молекул с тройными связями (особенно N_2) метод АПСЛГ приводит к теплотам

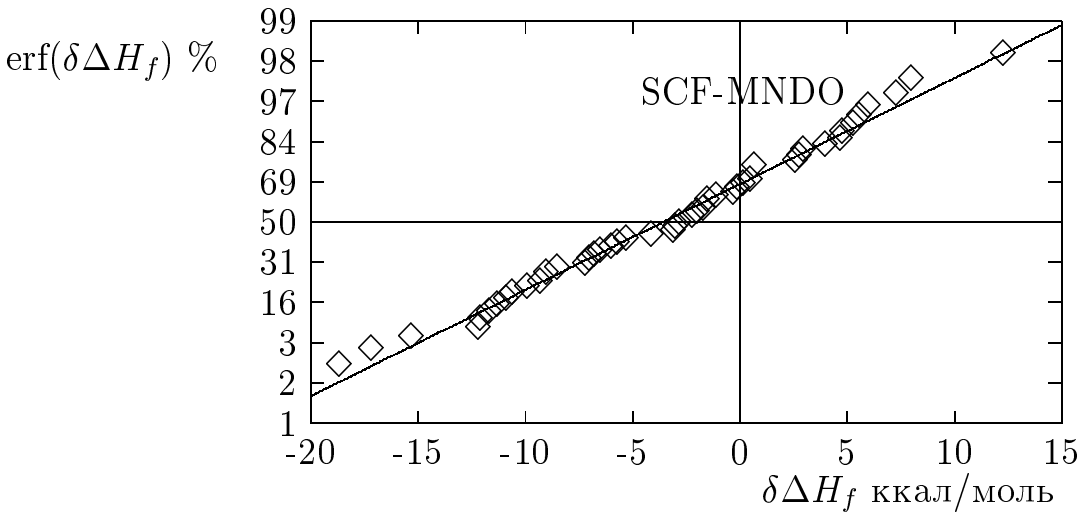


Рис. 3.4: Эмпирическая функция распределения ошибок (ккал/моль) расчета теплот образования тестового набора органических молекул методом SCF-MNDO.

образования, которые заметно ниже оценок метода ССП. Это связано с малой важностью межсвязевого электронного переноса (который вообще не появляется в приближении АПСЛГ) по сравнению с внутрисвязевой корреляцией (которая как раз и учитывается в приближении АПСЛГ) в таких соединениях из-за симметрии задачи.

В Табл. 3.3 приведены геометрические параметры для типичных, наиболее характерных и наиболее сложных случаев, полученные в рамках NDDO схем.

Одной из сложных проблем является воспроизведение геометрической структуры молекулы циклобутана. Например, в работе [261] указывается, что в рамках *ab initio* подхода для правильного ее описания 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 оказывает-

Таблица 3.3: Геометрические параметры молекул, рассчитанные методами SCF- и APSLG-NDDO в сравнении с экспериментом (длины связей в Å, углы в градусах)

Молекула		Эксп	MNDO SCF	MNDO SLG	AM1 SCF	AM1 SLG	PM3 SCF	PM3 SLG
H_2	HH	0.742	0.663	0.667	0.667	0.688	0.699	0.720
CH_4	CH	1.094	1.104	1.093	1.112	1.104	1.087	1.089
C_2H_6	CC	1.536	1.521	1.511	1.501	1.503	1.505	1.509
	CH	1.091	1.109	1.099	1.117	1.104	1.098	1.099
	HCC	110.9	111.2	110.2	110.7	110.3	111.6	110.2
C_2H_4	CC	1.339	1.335	1.326	1.325	1.331	1.322	1.330
	CH	1.086	1.089	1.088	1.098	1.090	1.086	1.090
	HCC	121.2	123.2	123.3	122.7	123.3	123.1	123.3
C_2H_2	CC	1.203	1.194	1.184	1.195	1.192	1.190	1.178
	CH	1.060	1.051	1.068	1.061	1.065	1.065	1.072
циклобутан	CCCC	153.0	180.0	157.0	180.0	157.6	180.0	157.3
N_2	NN	1.094	1.103	1.114	1.106	1.112	1.098	1.103
NH_3	NH	1.012	1.007	1.015	0.998	0.995	0.999	1.000
	HNH	106.7	105.3	102.3	109.0	105.0	108.1	107.3
CH_3NH_2	NC	1.474	1.460	1.496	1.432	1.470	1.468	1.508
N_2H_4	NN	1.449	1.397	1.448	1.379	1.407	1.433	1.486
HCN	NC	1.154	1.160	1.159	1.160	1.162	1.156	1.152
	CH	1.063	1.055	1.063	1.069	1.062	1.070	1.064
H_2O	OH	0.957	0.943	0.948	0.962	0.969	0.951	0.951
	HOH	104.5	106.8	104.5	103.4	103.4	107.7	106.5
CH_3OH	OC	1.425	1.391	1.431	1.410	1.460	1.395	1.435
	OH	0.945	0.946	0.956	0.964	0.973	0.949	0.958
H_2O_2	OO	1.475	1.295	1.322	1.300	1.332	1.482	1.547
	OH	0.950	0.961	0.956	0.983	0.977	0.945	0.951
	HOO	94.8	107.3	105.6	105.9	103.7	96.5	96.8
	HOOH	119.8	180.0	117.7	128.3	117.7	179.3	118.7
F_2	FF	1.418	1.266	1.272	1.427	1.462	1.350	1.373
HF	FH	0.917	0.956	0.952	0.826	0.830	0.938	0.937
CH_3F	FC	1.382	1.347	1.367	1.375	1.411	1.351	1.363
HOF	OH	0.966	0.964	0.959	0.971	0.987	0.946	0.943
	FO	1.442	1.277	1.291	1.366	1.417	1.396	1.417
	HOF	96.8	107.9	107.7	103.9	104.1	98.4	101.3
F_2O	FO	1.412	1.281	1.301	1.355	1.404	1.378	1.444
	FOF	103.2	109.1	105.9	102.5	96.7	101.0	99.2

ся 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 [258].

Как и в случае гамильтониана MINDO/3, можно заметить, что методы APSLG-NDDO улучшают описание длин ряда химических связей (например, N-N в гидразине или F-O в F_2O) по сравнению с ССП аналогами. Можно отметить некоторые общие тенденции, связанные с переходом от волновой функции ССП к волновой функции АПСЛГ и независящие от параметризации. Так, использование волновой функции АПСЛГ ведет к увеличению длины связи между атомами, несущими НП, и к уменьшению валентных углов (см., например, молекулы аммиака и воды). В некоторых случаях такое однонаправленное изменение геометрических параметров может приводить к ухудшению согласия с экспериментом при замене приближения ССП на приближение АПСЛГ, а в других – к улучшению.

3.4 Потенциалы ионизации в приближении АПСЛГ

В предыдущих разделах мы рассмотрели возможность использования строго локализованных ОЭС для описания электронной структуры органических молекул. Вместе с тем, 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 нейтраль-

ных молекул. Так, в рамках метода ССП вертикальные потенциалы ионизации оцениваются при помощи теоремы Купманса [110], как взятые с обратным знаком орбитальные энергии в предположении ионизации одного электрона с МО и сохранении неизменными всех остальных ОЭС. Успех методов, основанных на приближении ССП, при интерпретации вырождения состояний симметричных ионов привел к распространению той точки зрения, что наблюдаемая структура фотоэлектронных спектров является прямым экспериментальным подтверждением орбитальной структуры и одноэлектронного характера волновых функций молекул. Вместе с тем, известно [262], что возможно описание ионов, исходящее из локализованного представления электронной структуры соответствующей нейтральной молекулы. В данном разделе мы рассмотрим способ [341] вычисления вертикальных потенциалов ионизации для молекул, электронная структура которых описана в рамках приближения АПСЛГ.

В рамках метода АПСЛГ естественно конструировать $(N-1)$-электронные состояния иона, удаляя электрон с одной из геминалей, определенных для молекулы, при сохранении вида всех остальных геминалей. Эти состояния даже приближенно не соответствуют волновой функции иона, а могут рассматриваться только как базисные функции в соответствующей схеме КВ. После удаления одного электрона с геминали оставшийся электрон может заселять одну из четырех спин-орбиталей геминали, представляющей химическую связь, или одну из двух спин-орбиталей в случае геминали, представляющей НП. Полученные так конфигурации сильно взаимодействуют за счет матричного элемента внутрисвязевого резонанса (3.14). Поэтому, более естественно использовать связевые орбитали, которые представляют альтернативный базисный набор ОЭС. Связевые орбитали суть линей-

ные комбинации ГО:

$$\begin{cases} \mathsf{b}_{m\sigma} = x_m \mathsf{l}_{m\sigma} + y_m \mathsf{r}_{m\sigma} \\ \mathsf{a}_{m\sigma} = -y_m \mathsf{l}_{m\sigma} + x_m \mathsf{r}_{m\sigma} \end{cases}; \tag{3.32}$$

они нормированы:

$$x_m^2 + y_m^2 = 1 \tag{3.33}$$

и ортогональны по построению. Полученные орбитали суть обычная связывающая и разрыхляющая орбитали для связи m и являются ее *натуральными* орбиталями:

$$g_m^+ = U_m \mathsf{b}_{m\alpha}^+ \mathsf{b}_{m\beta}^+ + V_m \mathsf{a}_{m\alpha}^+ \mathsf{a}_{m\beta}^+, \tag{3.34}$$

где амплитуды новых двухэлектронных базисных конфигураций подчиняются условию нормировки:

$$U_m^2 + V_m^2 = 1. \tag{3.35}$$

Амплитуды (3.2) и (3.32), (3.34) связаны однозначно:

$$\begin{cases} u_m = U_m y_m^2 + V_m x_m^2 \\ v_m = U_m x_m^2 + V_m y_m^2 \\ w_m = (U_m - V_m) x_m y_m \end{cases}. \tag{3.36}$$

С использованием ферми-операторов, отвечающих связевым орбиталям (3.32), можно построить набор $(N-1)$-электронных состояний:

$$\left|\Phi_{c_{m\sigma}}^+\right\rangle = \left(\prod_{k \neq m} g_k^+\right) \mathsf{c}_{m\sigma}^+ \left|0\right\rangle, \tag{3.37}$$

где $\mathsf{c}_{m\sigma}^+$ – один из двух операторов $\mathsf{b}_{m\sigma}^+$ или $\mathsf{a}_{m\sigma}^+$. Гамильтониан системы не содержит вкладов, позволяющих взаимодействовать состояниям (3.37) с различными проекциями спина. Поэтому, собственные волновые функции иона можно выразить в виде линейных комбинаций базисных функций (3.37):

$$\left|\Psi_{n\sigma}^+\right\rangle = \sum_{c_m} \chi_{c_m}^n \left|\Phi_{c_{m\sigma}}^+\right\rangle. \tag{3.38}$$

с заданным σ. Коэффициенты $\chi^n_{c_m}$ определяются из решения задачи на собственные значения:

$$H\left|\Psi^+_{n\sigma}\right\rangle = E^+_n\left|\Psi^+_{n\sigma}\right\rangle. \tag{3.39}$$

Для получения вертикальных потенциалов ионизации удобно заменить в (3.39) 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 [262]. Мы не приводим здесь явных выражений [258,341] для матричных элементов оператора $H - E_0 I$ в базисе $(N-1)$-электронных состояний, так как они очень громоздки.

Описанная процедура была реализована в нашей работе [341]. Сравнение результатов расчетов потенциалов ионизации ряда простейших молекул в рамках приближения APSLG-MINDO/3 с экспериментальными данными, взятыми из работ [197, 255] 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, при-

Таблица 3.4: 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

близительно с одинаковой точностью воспроизводящим экспериментальные значения.

Помимо численных значений первых потенциалов ионизации необходимо убедиться, что предложенная схема воспроизводит общую форму фотоэлектронного спектра. В случае высокосимметричных молекул основные состояния ионов вырождены. Например, в случае метана пик, соответствующий первому вертикальному потенциалу ионизации расщепляется на три, в случае этана – на два, а в случае аммиака расщепленным на два оказывается второй пик в фотоэлектронном спектре. Эти экспериментальные факты обычно интерпретируются на основе орбитальных теорий [263], и вырождение этих пиков приписывается вырождению соответствующих МО. В рамках предложенного подхода структура спектра полностью воспроизводится, что, конечно, обусловлено свойствами симметрии матрицы гамильтониана иона в базисе (3.37). Так, к примеру, в случае метана матрица гамильтониана содержит на диагонали четыре равных блока 2×2 и все недиагональные блоки 2×2 тоже равны между собой, что приводит к спектру, состоящему из двух трижды вырожденных и двух невырожденных собственных значений.

3.5 Общие свойства полуэмпирических реализаций АПСЛГ

В настоящем разделе мы рассмотрим некоторые общие особенности полуэмпирических реализаций приближения АПСЛГ для волновой функции, существенные с точки зрения решения заявленных задач конструирования методов линейного роста и гибридных методов.

Стандартный способ действий, принятый в КХ, состоит в применении приближения ССП по крайней мере для получения нулевого при-

ближения к волновой функции основного состояния электронов. Этот способ с самого начала отрезает возможные пути к решению указанных проблем. Во-первых, требования методов ССП к вычислительным ресурсам возрастают как N^3, а потому они не могут служить основой для построения линейных по N методов. С другой стороны, как уже было отмечено, получающиеся в результате применения ССП процедуры КМО ЛКАО делокализованы по всей молекуле, что не позволяет строить на их основе приближения, трактующие разные части молекулы разными способами. Кроме того, приближение ССП само по себе требует дополнительного учета корреляции электронов при применении его к химическим процессам. Методы же, основанные на приближении АПСЛГ оставляют открытой перспективу как для линейности по N, так и для разделения электронных переменных, согласованного с геометрической и химической структурой молекулы, что необходимо для конструирования гибридных методов.

3.5.1 Вычислительная эффективность полуэмпирических методов 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 обра-

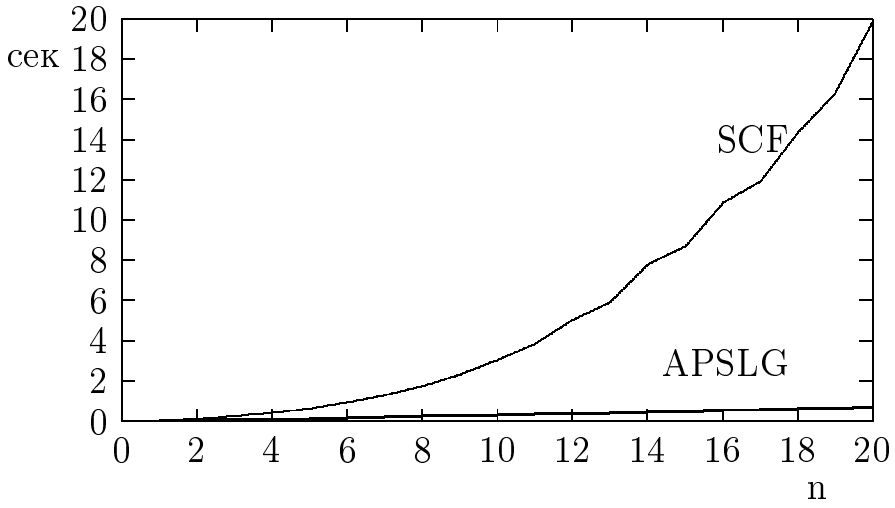


Рис. 3.5: Зависимость времени расчета (сек.) гомологов метана методами SCF- и APSLG-MINDO/3 от числа атомов углерода в цепи (n).

зом, затраты вычислительных ресурсов растут с размером системы не более, чем квадратично, а в случае метода APSLG-MINDO/3 [338] почти линейно. В рамках параметризаций NDDO [339] можно уменьшить время расчета путем замены явного вычисления молекулярных интегралов между базисными функциями, центрированными на удаленных атомах, мультипольными разложениями для взаимодействий между хорошо разделенными частями молекулы [264]. Это позволяет надеяться на то, что на основе приближения АПСЛГ можно эффективно рассчитывать системы большого размера.

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 гомологе для обоих методов. Как можно видеть, зависимость времени расчета от размера системы кубиче-

ская 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.

3.5.2 Химические концепции и методы АПСЛГ

Еще более важной, чем линейность по размеру, 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.

Характеристики химических связей в приближении АПСЛГ Приближение АПСЛГ делает возможным непосредственно определить такие характеристики связей, как степень её ковалентности и/или ионности, а также полярность. Любую геминаль локализованную на связи можно представить как [243]:

$$g_m^+ = \frac{\mathcal{I}_m}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{1+\lambda_m}\mathsf{r}_{m\alpha}^+\mathsf{r}_{m\beta}^+ + \sqrt{1-\lambda_m}\mathsf{l}_{m\alpha}^+\mathsf{l}_{m\beta}^+\right] + \frac{\mathcal{C}_m}{\sqrt{2}}\left[\mathsf{r}_{m\alpha}^+\mathsf{l}_{m\beta}^+ + \mathsf{l}_{m\alpha}^+\mathsf{r}_{m\beta}^+\right], \tag{3.40}$$

где $\mathcal{I}_m$ представляет собой амплитуду ионных конфигураций в геминали, $\mathcal{C}_m$ является амплитудой ковалентной конфигурации, а λ_m есть мера полярности связи. 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

Таблица 3.5: Характеристики типичных связей, рассчитанные методом APSLG-MINDO/3

Молекула	Связь	$2P_m^{rl}$	$\mathcal{C}_m^2$	λ_m
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

полярностей связей, в свою очередь, качественно соответствуют обычным представлениям об электроотрицательностях различных атомов. Заряды на атомах могут быть сопоставлены с зарядовыми распределениями, которые получаются в других полуэмпирических методах. Метод APSLG-MINDO/3 предсказывает смещение электронной плотности в метане от атома водорода к атому углерода, в то время как SCF-MINDO/3 предсказывает обратное смещение в противоречии с общепринятыми представлениями. Связь C-N в метиламине оказывается практически неполярной. Параметры связи C-H в метане и связи N-H в аммиаке оказываются весьма сходными (см. Табл. 3.5).

Для всех рассмотренных молекул можно сделать вывод о достаточно заметных проявлениях электронных корреляций в волновой функции. Отклонения разложения геминалей от ССП картины, когда ионные и ковалентные вклады входят в волновую функцию связи с равными весами, носят систематический характер. В целом по результатам расчетов можно сделать вывод, что вес ионных конфигураций на равновесной геометрии составляет около 40%, а вес ковалентной около 60%. Для более полярных соединений, например, метилфторида, корреляции еще более существены, но связь с полярностью здесь не прямая, так как $\mathcal{C}$ и λ суть два независимых параметра, чему примером являются молекулы воды и фтороводорода, где для наиболее полярных связей вклады ковалентных конфигураций оказываются наименьшими.

Вариационное определение гибридизации 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 опреде-

лении сохраняет sp^3-гибридизацию. В молекуле HF ГО связи является практически чистой p-орбиталью (более точно гибридизация этой орбитали может быть представлена как $sp^{39.2}$, что свидетельствует о крайней неравномерности общепринятой шкалы гибридизации). Соответственно, ГО НП образуют две чистые p-функции, и остается одна практически чистая s-НП. Необходимо отметить, что смешивание ГО, отвечающих нескольким НП, не приводит к изменению электронной энергии и предопределено заданием начальных условий при оптимизации формы ГО.

Важным классом соединений, для которых было бы интересно проанализировать структуры ГО, являются соединения, содержащие кратные связи. Для них форма ГО до сих пор является предметом обсуждения. В качестве возможных вариантов рассматриваются либо различные по симметрии ГО, образующие σ- и π-связи, либо эквивалентные ГО, приводящие к эквивалентным же "банановым" химическим связям [265]. Естественным способом разрешения этого вопроса является определение формы ГО и, соответственно, симметрии химических связей на основе вариационного принципа. Расчет методом APSLG-MINDO/3 показал, что как для соединений, содержащих двойные связи, так и для соединений, содержащих тройные связи, энергетически более выгодным оказывается образование неэквивалентных σ- и π-связей. В тоже время необходимо отметить, что структура с эквивалентными связями лишь на 1 ккал/моль менее выгодна, чем структура со связями различной симметрии.

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 ГО, участвующих в химических связях,

в то время как НП имеет бóльший s-вес. Анализ матрицы преобразования от базиса АО к базису ГО приводит к $sp^{6.26}$-гибридизации для связей N-H и $sp^{0.70}$-гибридизации для НП. ГО в молекуле этана отличаются от sp^3-формы с преобладанием p-характера для связи C-H. Так, ГО связи C-C имеет $sp^{2.31}$-гибридизацию, а связи C-H – $sp^{3.30}$-гибридизацию. 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 [266].

В молекуле CH_3F связь C-F окзывается существенно ковалентной и несколько менее полярной, чем связь в молекуле HF. Свойства C-H-связи, определенные формулой (3.40), оказываются мало чувствительными к наличию заместителя у атома углерода и примерно одинаковы для метана, этана и фтористого метила. Отличия в связях C-H в молекулах этана и метилфторида в гораздо бóльшей степени связаны с различиями в равновесной форме участвующих в них ГО. В молекуле метилфторида доля p-функции углерода в C-H связи заметно понижена по сравнению с чистым sp^3-гибридом. Примечательно, что вид связевой ГО атома фтора в молекуле метилфторида практически такой же, как и в молекуле фтороводорода. Проведенное рассмотрение позволяет утверждать, что в рамках приближения к волновой функции системы и модельного гамильтониана, использованных нами, индуктивный эффект связан в бóльшей степени не с изменением полярности связей, а с изменением формы ГО, т.е. относительных вкладов s- и p-орбиталей в ГО, участвующую в образовании химической связи.

В настоящей главе предложено семейство полуэмпирических методов расчета электронной структуры молекул, использующих вариационную волновую функцию электронов в виде антисимметризованного произведения строго локализованных геминалей. Проведенное рассмотрение позволяет сделать выводы о том, что

- методы данного семейства программно реализованы с полуэмпирическими параметризациями MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3 с модифицированными резонансными параметрами;
- волновая функция приближения АПСЛГ сопоставима по качеству с функцией приближения ССП в области характерных внутримолекулярных межъядерных расстояний, но в отличие от функции ССП имеет правильное асимптотическое поведение при разрыве связей;
- незначительная модификация парных резонансных параметров β_{AB} для APSLG-MINDO/3 и β_s^A, β_p^A для APSLG-NDDO позволяет добиться лучшего согласия теплот образования, рассчитанных этими методами, с экспериментом, чем это позволяют сделать соответствующие ССП методы;
- в рамках метода АПСЛГ воспроизводится правильная структура фотоэлектронных спектров простейших органических молекул;
- подход, основанный на использовании вариационной волновой функции в приближении АПСЛГ, позволяет последовательно уточнить интуитивные химические понятия о связях, степени их ионности/ковалентности, полярности, гибридных орбиталях, неподеленных электронных парах, которые не столь прозрачны в рамках подхода, основанного на вариационной функции приближения ССП;

- в рамках использованных приближений к волновой функции системы и модельного гамильтониана, индуктивный эффект связан не с изменением полярности связей, а с изменением формы гибридных орбиталей;

- методы предложенного семейства имеют более слабую зависимость времени расчета от размера системы (линейную в случае параметризации MINDO/3 и квадратичную в случае NDDO параметризаций) и могут служить основой для дальнейшего развития как линейных по размеру системы методов расчета больших молекулярных систем, так и для разработки гибридных QM/MM методов.

Глава 4. Квантовохимический вывод молекулярной механики. Дедуктивная молекулярная механика

В данной главе мы применим результаты главы 3 к исследованию возможности последовательного вывода молекулярно-механического (ММ) описания зависимости потенциальной энергии молекулярной системы от ядерных координат из квантовомеханической теории молекулярной структуры, основанной на вариационном принципе для полной энергии.

Потребность в таком выводе прагматически связана с тем, что при построении гибридных QM/MM схем остается открытым вопрос о виде ОЭС пограничных атомов. Имеющиеся в литературе *ad hoc* рецепты ответов на этот и другие вопросы, относящиеся к посторению квантово-классической сшивки, чаще всего оказываются несбалансированными и приводят к многочисленным артефактам. 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. Как отмечается в работе [27], "расчетный метод [ММ], применяемый в тысячах лабораторий по всему миру, позволяющий точнее многих других предсказывать структуры органических соединений, не имеет никакого квантовомеханического вывода". В этой связи представляется уместным произвести переоценку статуса результатов, получающихся в рамках методов ММ. Обычное отношение к ММ, как к тяжеловесной параметризации, верно только отчасти. Саму возможность непосредственно параметризовать ППЭ огромного числа органических моле-

кул следует рассматривать как экспериментальный факт, отражающий существенные особенности их электронной структуры. Применимость метода ММ к описанию молекулярных систем свидетельствует о том, что химические связи можно рассматривать, как адекватные данной задаче хромофоры. Переносимость (трансферабельность) локализованных химических связей и их взаимодействий более или менее независимых от окружения, в котором связи находятся, тем самым оказывается экспериментально доказанной для того круга объектов и процессов, где ММ описание применимо.

В настоящей главе мы детально проанализируем структуру приближения АПСЛГ для пробной волновой функции электронов для органических молекул. Будет показано, что параметры электронной структуры (ПЭС) молекул в этом приближении распадаются на два класса: элементы матриц плотности в базисе ГО, обладающие высокой степенью переносимости, и параметры, определяющие форму и ориентацию системы ГО, и характеризующиеся бóльшей подвижностью в ответ на изменение геометрических и иных параметров системы. Для обеих групп ПЭС будут получены их явные выражения через геометрические параметры системы и параметры ее полуэмпирического электронного гамильтониана. Полученные выражения предоставляют логическую возможность перехода от полуэмпирического КХ описания ППЭ молекулярной системы к ее механистической модели (дедуктивной молекулярной механике – ДММ), имеющей более сложную структуру, отражающую валентное состояние атомов, нежели стандартная форма, основанная на представлении атомов как взаимодействующих точечных масс ("шарики на пружинках"). Этот подход позволил также получить явный вид и численные оценки трансферабельных вкладов в энергию молекулярной системы (силовых полей), необходимые для построения аддитивной по связям формы потенци-

альной энергии системы, характерной для стандартной ММ. Это позволяет использовать полученные результаты в более общем контексте как для конструирования теоретически обоснованных аддитивных схем в духе работы [252], так и гибридных QM/MM методов.

Достаточно неожиданно предлагаемый ход рассуждений оказывается применимым и в области, не имеющей на первый взгляд прямого отношения к концепции аддитивности, а именно к стереохимии. Стереохимия может рассматриваться, как качественный инструмент анализа форм молекул. Несмотря на долгую историю развития, начатую почти 130 лет назад ван т'Гоффом и Ле Белем [267, 268], в рамках самой стереохимии не выработалось никакой общей точки зрения на природу зависимости энергии молекул от валентных углов. Широкой популярностью при объяснении наблюдаемых закономерностей пользуется схема Найхольма-Гиллеспи [269–271]. Согласно ей угловая зависимость энергии возникает вследствие кулоновского отталкивания электронных пар в валентной оболочке (ОЭПВО – valence shell electron pair repulsion – VSEPR). В литературе имеется ряд попыток примирить качественную и интеллектуально привлекательную картину Найхольма-Гиллеспи с результатами КХ расчетов [252]. Эти попытки оказались, однако, неудачными. Было показано, что внутриатомные вклады в энергию, отвечающие за формы молекул, не могут быть отождествлены с кулоновскими взаимодействиями между парами электронов. Более того, даже простейшие методы КХ, не учитывающие кулоновское взаимодействие, правильно воспроизводят важнейшие стереохимические закономерности. В любом случае КХ расчеты не дают никакого объяснения *причин* возникновения той или иной формы молекул: они просто воспроизводят тот же факт путем нового – теперь численного – эксперимента.

Примечательно, что точка зрения Найхольма-Гиллеспи противоре-

чит точке зрения Коулсона на этот же вопрос [266]. В весьма общих терминах последнюю можно сформулировать так, что форма координационного полиэдра контролируется соотношением между связывающими (двухцентровыми) взаимодействиями, приводящими к заселению возбужденных и ионизированных состояний атомов, и энергиями этих возбужденных состояний [266]. (Недавно эти соображения вновь обсуждались в работе [272]). Однако, нет никакого последовательного вывода, который соединил бы две части теории: общее теоретическое понимание с одной стороны, и конкретные силовые поля ММ или эмпирические правила стереохимии с другой.

Основной побудительный мотив, стоящий за выводом, представленным в настоящей главе, состоит в том, что *экспериментальный факт* возможности столь успешного, как это известно из литературы, описания ППЭ органических молекул методами ММ должен иметь *теоретическое объяснение* [316]. Единственный способ получить требуемое объяснение состоит в том, чтобы представить последовательный вывод ММ (или какой-либо иной механистической, аддитивной) модели ППЭ, отталкивающийся от какого-то разумного представления о форме пробной волновой функции электронов молекул общей для достаточно широкого их класса. Очевидно, что КХ методы, основанные на приближении ССП и использующие МО-ЛКАО, делокализованные по всей молекуле, и, следовательно, нетрансферабельные, не могут дать обоснования ММ подходу, существенно использующему локальный характер связей. *A posteriori* локализация КМО, предписанная в литературе как средство, позволяющее получить ОЭС пригодные для построения локального описания электронной структуры, на самом деле создает больше проблем, чем решает. Во-первых, процедуры локализации многочислены, (см. ссылки в главе 3) и тот факт, что они дают близкие (но все же не идентичные) результаты, просто усложня-

ет выбор, поскольку ясные критерии для него отсутствуют. Во-вторых, вне зависимости от конкретного выбора процедуры *a posteriori* локализации результирующие ОЭС всегда имеют некоторые остаточные амплитуды на других атомах молекулы. Последующее приравнивание нулю этих амплитуд и перенормировка полученного ОЭС на единицу вряд ли может быть формализовано или совмещено с более общим требованием трансферабельности ОЭС.

Все эти затруднения приводят к мысли, что при выводе механистической картины следовало бы исходить из отличной от ССП формы пробной волновой функции. Общие требования к базовой функции, сформулированные в нашей работе [316], таковы: (i) электронная структура должна быть описана в терминах адекватных для механистической (ММ) картины, а именно в терминах связей и НП; (ii) вариационная функция должна допускать построение соответствующего (полуэмпирического) метода для определения ПЭС; (iii) сам полуэмпирический метод должен с достаточной точностью описывать ППЭ рассматриваемого класса молекул, чтобы можно было надеяться, что построенное на его основе сокращенное (и предположительно менее точное) описание будет исходить все же из оценок достаточно высокого качества.

В качестве волновой функции, отвечающей нашим потребностям мы в наших работах [315, 342, 343] выбрали уже рассмотренную подробно в главе 3 функцию приближения АПСЛГ (3.1) - (3.3). Там же рассмотрено семейство основанных на ней полуэмпирических методов, дающих удовлетворительное описание ППЭ органических молекул [336, 339]. Простого взгляда на результаты расчетов методом APSLG-MINDO/3 (Таблица 3.5) достаточно, чтобы понять, что они отвечают весьма высокой степени трансферабельности параметров полуэмпирической волновой функции. Эта численная трансферабель-

ность должна, однако, восприниматься как экспериментальный факт, требующий объяснения, также как и "экспериментальная" трансферабельность свойств связей в органических соединениях.

В последующих разделах будут представлены необходимые компоненты вывода механистического описания ППЭ органических молекул из полуэмпирического КХ описания методом APSLG-MINDO/3.

4.1 Приближения АПСЛГ и механистические модели ППЭ.

4.1.1 Трансферабельность матричных элементов плотности в приближении АПСЛГ.

Начнем с рассмотрения выражения для полной энергии молекулы в приближении АПСЛГ (3.28). Оно записано в терминах элементов одно- и двухэлектронных матриц плотности (3.18)-(3.21), выраженных через амплитуды геминалей. В приближении APSLG-MINDO/3 это подразумевает [336] конструирование эффективных 3×3 гамильтонианов (3.29) для каждой геминали с их последующей диагонализацией для нахождения амплитуд. Однако, необходимые ПЭС могут быть непосредственно выражены через матричные элементы эффективных гамильтонианов. Более того, зависимость ПЭС от матричных элементов гамильтонианов оказывается в некотором смысле слабой. Действительно, задача на собственные значения (3.29), определяющая амплитуды геминалей (3.2) 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: корреляцию (или ионность/ковалентность) – параметр ζ_m и полярность – па-

раметр μ_m, соответственно:

$$\begin{aligned} \zeta_m &= 4\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}/\Delta\gamma_m, \\ \mu_m &= \frac{\epsilon_m^L - \epsilon_m^R}{\Delta\gamma_m \Gamma(\zeta_m)}, \\ \Gamma(\zeta_m) &= \sqrt{1+\zeta_m^2}. \end{aligned} \tag{4.1}$$

В случае симметричной двухцентровой связи ($\epsilon_m^L = \epsilon_m^R$) задача (3.29) может быть решена аналитически. Подставляя амплитуды симметричной геминали с наименьшей энергией в определения элементов одно- и двухэлектронных матриц плотности (3.18)-(3.21), получаем их явные выражения через единственный параметр ζ_m, характеризующий (симметричную) связь.

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

При межъядерных расстояниях характерных для реальных связей выполняется оценка $\zeta_m \gg 1$, и имеют место оценки ПЭС:

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

Значения ПЭС, получающиеся при $\zeta_m^{-1} = 0$:

$$\Gamma_{0m}^{tt'} = \frac{1}{4},\ P_{0m}^{tt'} = \frac{1}{2} \tag{4.4}$$

являются абсолютно трансферабельными так как не зависят ни от молекулярной геометрии, ни от природы атомов, образующих связь, ни от их гибридизации. Значение этого результата не стоит переоценивать. В конце концов это всего лишь иная формулировка постоянства волновой функции молекулы H_2 в приближении ССП при разведении ядер на бесконечность, которое ранее трактовалась нами как крупный недостаток этого приближения. Тонкость, однако, состоит в том, что в приближении АПСЛГ аналогичный результат получается для функции, которая имеет правильное асимптотическое поведение при

бесконечном удалении ядер, и к тому же вместе с оценкой его точности: отклонения порядков связи от единицы в Табл. 3.5 связаны именно с членом $1/2\zeta_m^2$.

Учет поправок до второго порядка по μ_m приводит к модификации матричных элементов плотности [340]:

$$\begin{aligned} \Gamma_m^{rl} &= \Gamma_{m0}^{rl}\left[1+\mu_m^2\tfrac{(2\Gamma(\zeta_m)+1)(1-\Gamma(\zeta_m))}{2(\Gamma(\zeta_m)+1)^2}\right], \\ P_m^{tt} &= P_{m0}^{tt}\left[1+t\mu_m\tfrac{\Gamma(\zeta_m)-1}{\Gamma(\zeta_m)+1}\right], \\ P_m^{rl} &= P_{m0}^{rl}\left[1+\mu_m^2\tfrac{2\Gamma(\zeta_m)+1-\Gamma^2(\zeta_m)}{2(\Gamma(\zeta_m)+1)^2}\right], \end{aligned} \tag{4.5}$$

где индекс 0 отвечает оценкам (4.4). Итак, элементы матриц плотности, специфичные для связей и атомов, отличаются от трансферабельных малыми поправками:

$$\begin{aligned} \Gamma_m^{tt'} &= \tfrac{1}{4}+\delta\Gamma_m^{tt'},\ P_m^{tt'} = \tfrac{1}{2}+\delta P_m^{tt} \\ \delta P_m^{tt} &= \tfrac{t_m\mu_m}{2};\ \delta P_m^{rl} = -\tfrac{\mu_m^2}{4}-\tfrac{1}{4\zeta_m^2}; \\ \delta\Gamma_m^{tt} &= \tfrac{t_m\mu_m}{2}-\tfrac{1}{4\zeta_m};\ \delta\Gamma_m^{rl} = -\tfrac{\mu_m^2}{2}+\tfrac{1}{4\zeta_m}. \end{aligned} \tag{4.6}$$

Формулы (4.4) - (4.6) позволяют сделать вывод, что порядки связей $(2P_m^{rl})$ трансферабельны с точностью до второго порядка по обоим малым параметрам ζ_m^{-1} и μ_m; ковалентность связи $(2\Gamma_m^{rl})$ трансферабельна до второго порядка по μ_m и до первого порядка по ζ_m^{-1}; полярность связи $(P_m^{rr}-P_m^{ll})$ трансферабельна до первого порядка по обоим параметрам ζ_m^{-1} и μ_m. В свою очередь для геминалей НП ПЭС равны:

$$\Gamma_{0m}^{rr} = P_{0m}^{rr} = 1,$$

а все остальные обращаются в нуль, и все являются абсолютно трансферабельными.

4.1.2 Структура гибридизационного многообразия

Обратимся теперь к другому поднабору ПЭС, характерному для приближения АПСЛГ. Энергия (3.28) записана в базисе ГО, определенных

формулой (3.5) [336] для каждого "тяжелого" (неводородного) атома. Матрицы $h(A)$ принадлежат группе $SO(4)$ в силу условий ортонормировки для ГО. 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.

Для того, чтобы оценить зависимость энергии от гибридизации, необходимо иметь более удобное описание гибридизационного многообразия: множества матриц $h(A)$. Для того, чтобы установить его вид, мы воспользуемся наличием у этого многообразия групповой структуры, т.е. тем, 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:

$$\begin{gathered} H = I + \delta^{(1)}H + \delta^{(2)}H, \\ h' = Hh \approx h + \delta^{(1)}h + \delta^{(2)}h, \\ \delta^{(1)}h = \delta^{(1)}Hh,\ \delta^{(2)}h = \delta^{(2)}Hh. \end{gathered} \tag{4.7}$$

Как показано в нашей работе [344], для произвольной ГО в кватернионном представлении (3.8) поправка первого порядка при вариации троек якобиевых углов $\delta\vec{\omega}_l$ и $\delta\vec{\omega}_b$ приобретает особенно простой вид:

$$\begin{gathered} \delta^{(1)}s = -(\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}), \\ \delta^{(1)}\vec{v} = s\delta\vec{\omega}_b + \delta\vec{\omega}_l \times \vec{v}. \end{gathered} \tag{4.8}$$

В той же работе получена и поправка второго порядка, которая, однако, слишком громоздка, чтобы приводить ее здесь.

ГО, а следовательно и отвечающие им кватернионы (3.8), подчинены условию нормировки. Это позволяет ввести понятие *гибридизационного тетраэдра* каждого атома при помощи векторных частей соответствующих кватернионов $\vec{v}_m$, если считать их исходящими из общего центра, совпадающего с положением ядра атома. Формально

это отвечает действию проекционного оператора:

$$I - |s\rangle \langle s| , \tag{4.9}$$

отсекающего скалярные части всех ГО $(s_m, \vec{v}_m)$. Для углов между направлениями ГО имеется простая формула:

$$\cos\theta_{mm'} = \frac{(\vec{v}_m, \vec{v}_{m'})}{|\vec{v}_m|\,|\vec{v}_{m'}|} = -\frac{s_m s_{m'}}{\sqrt{1-s_m^2}\sqrt{1-s_{m'}^2}}, \tag{4.10}$$

которая получается из условия ортонормировки (3.8) для ГО в кватернионном представлении.

4.1.3 Дедуктивные механистические модели ППЭ.

С помощью понятия гибридизационного тетраэдра выражение (3.28) для молекулярной энергии, вытекающее из приближения АПСЛГ для волновой функции, может быть представлено в виде ряда механистических моделей, которые в некотором смысле могут рассматриваться как "истинные" или "дедуктивные" формы ММ. Хотя примитивная (стандартная) ММ картина "шариков на пружинках" вряд ли может быть обоснована с какой бы то ни было общей точки зрения, это не значит, что какая-нибудь другая механистическая модель не может быть обоснована.

Прежде чем приступить к формальным построениям (дедукции, т.е. выводу механистических моделей ППЭ), обозначим концептуальные предпосылки этого вывода. Заметим для этого, что стандартные модели ММ [9] имеют своей основой представления о молекулах адекватные задачам колебательной спектроскопии [273]. Именно в ее рамках возможно приближение, согласно которому молекула представляет собой набор точечных масс, движущихся под действием сил, зависящих от их относительных координат по гармоническому закону. Такое приближение для ППЭ молекулы и породило соответствующее понятие "атома молекулярной механики". Его дальнейшее развитие было

обусловлено желанием нагрузить на него информацию о "силовых полях" – правилах, определяющих вид ППЭ. В силу своего происхождения это понятие имеет соответствующую ему область применимости – достаточно широкую, но все же (как и для любого понятия) ограниченную. Проблемы, как мы могли убедиться в главе 1, начинаются при попытке выйти за границы области применимости этого понятия, а именно, когда на него пытаются нагрузить информацию необходимую для описания элементов электронной структуры – при конструировании гибридных QM/MM методов. У понятия атома ММ просто нет достаточного объема. Выражаясь совсем по-программистски, – у этого "объекта" нет необходимых для записи этой информации "полей данных" (колонок в таблице). Мы видим, что проблема, к которой сообщество относится как к сугубо технической, на самом деле вполне концептуальная. Речь должна идти о выработке *понятий* адекватных задаче конструировании гибридных QM/MM методов. Однако, как мы уже отмемечали в главе 1, следуя В.А. Фоку [2, 3], новые понятия возникают при переходе от более общих и точных теорий и описаний к приближенным. 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. Необходимые нам понятия (например, "атом дедуктивной молекулярной механики") возникнут в ходе упрощения картины электронной структуры органических молекул, представленной в главе 3.

Техничести общая схема вывода механистических моделей ППЭ из КХ описания электронной структуры сводится к следующему. В полуэмпирической схеме APSLG-MINDO/3 имеются два класса переменных (называемых параметрами электронной структуры – ПЭС): амплитуды геминалей и параметры, определяющие ГО. ПЭС этих классов должны быть как-то (приближенно) оценены. Хотя все упомянутые ПЭС как-то зависят от состава и геометрии молекул, простейшей оценкой все же будет фиксация некоторых из эти параметров при каких-то значениях. В соответствии с оценками (4.6) можно ожидать, что приближения, *фиксирующие амплитуды* геминалей (FA), вносят ошибку пропорциональную малому параметру, избавляя при этом от необходимости находить какие бы то ни было амплитуды вообще. В тоже время можно ожидать, что приближения *фиксирующие* гибридные *орбитали* (FO) может приводить к бóльшим ошибкам вследствие уже упоминавшейся в главе 3 их чувствительности к изменениям в окружении рассматриваемого атома. Имея в виду эту возможность, заметим, что и в этом случае изучение свойств приближения FO может оказаться полезным с точки зрения формирования относящихся к делу понятий и получения предварительных оценок, которые впоследствии могут быть уточнены. В противоположность фиксации ПЭС при некоторых (не обязательно трансферабельных) значениях можно представить себе схемы, в рамках которых ПЭС *подстраиваются* (are tuned) с тем, чтобы учесть влияние изменения геометрии и заместителей на электронную структуру приближения АПСЛГ. Это приведет соответственно к группам приближений ТА и ТО. В этих случаях необходимо предъявить процедуры подстройки. Они прежде всего важны для орбиталей в силу чувствительности последних к возмущениям. В последующих разделах мы построим приближенные оценки энергии (3.28), отличающиеся фиксацией или подстройкой ПЭС ука-

занных классов. Каждая из этих оценок приводит к соответствующей механистической модели ППЭ. Важно заметить, что обозначения F/T и A/O относятся не к конкретному приближению, а к целым классам таких приближений. В особенности это замечание касается *амплитуд* геминалей. Как видно из (4.6), можно установить иерархию приближений, учитывая поправки к трансферабельным значениям элементов матриц плотности не выше определенного порядка по каждому из малых параметров.

Модель фиксированных амплитуд и фиксированных орбиталей (FAFO)

Простейшая механистическая модель ППЭ, следующая из приближенного выражения (3.28) для энергии, – это FAFO модель. Этот способ рассмотрения предполагает, что амплитуды геминалей (и соответствующие им ПЭС) фиксируются при их трансферабельных значениях (4.4). Это отвечает упрощенной ситуации, когда все связи в системе в буквальном смысле слова "одинарные". В рамках FO приближения веса 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. Простейший способ состоит в том, чтобы использовать стандартные sp^n гибридизации с целыми $n = 1 \div 3$. В качестве альтернативы можно попытаться подобрать формы гибридизационных тетраэдров по экспериментальным данным (в смысле минимизации расхождений между ними и результатами расчетов по параметрам $\vec{\omega}_b^A$). Можно придумать и другие методы. В любом случае формы гибридизационных тетраэдров, определенные однажды, оказываются зафиксированными. После этого единственная неисчезающая функциональная зависимость в выражении (3.28) помимо зависимости от геометрии молекулы – это зависимость резонанс-

ного вклада в энергию от ориентации ГО на связанных атомах.

Рассмотрим ее подробнее. Резонансный интеграл (3.14) m-той связи в кватернионных обозначениях (3.8) принимает вид:

$$\begin{aligned}\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m} &= \beta_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} s_m^{R_m} s_m^{L_m} + \beta_{\sigma\zeta}^{R_m L_m} s_m^{R_m} (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) + \\ &+ \beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} (\vec{v}_m^{R_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) s_m^{L_m} + \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m} (\vec{v}_m^{R_m}, \vec{v}_m^{L_m}) + \\ &+ \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m}\right) (\vec{v}_m^{R_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m}),\end{aligned} \tag{4.11}$$

который не зависит от системы координат, так как $\beta_{\mu\nu}^{R_m L_m}$ суть резонансные интегралы между АО соединенных этой связью атомов в $R_m L_m$-ДСК, определенной так, что ее ось z совпадает с единичным вектором, направленным вдоль прямой, соединяющей атомы R_m и L_m. В сокращенных обозначениях имеем:

$$\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m} = \left(s_m^{R_m}, \vec{v}_m^{R_m}\right) B^{R_m L_m} \begin{pmatrix} s_m^{L_m} \\ \vec{v}_m^{L_m} \end{pmatrix}, \tag{4.12}$$

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:

$$B^{R_m L_m} = \begin{pmatrix} \beta_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} & \beta_{\sigma\zeta}^{R_m L_m} \vec{e}_{R_m L_m} \\ & \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m} \mathcal{I} + \\ \beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} \left(\vec{e}_{R_m L_m}\right)^\dagger & + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m}\right) \vec{e}_{R_m L_m} \otimes \vec{e}_{R_m L_m} \end{pmatrix}. \tag{4.13}$$

$\mathcal{I}$ есть единичная матрица 3×3, действующая (как и 3×3 матрица диадного произведения $\vec{e}_{R_m L_m} \otimes \vec{e}_{R_m L_m}$) на векторные части ГО в кватернионном представлении.

Умножая согласно (3.24) внутрисвязевые резонансные интегралы на учетверенные трансферабельные порядки связи $P_{0m}^{rl} = \frac{1}{2}$ (4.4), мы получаем резонансную энергию – единственный нетривиальный вклад в энергию на данном (FAFO) уровне приближения. Его можно представить как сумму парных взаимодействий гибридизационных тетра-

эдров, 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 (префикс *квази* отражает тот факт, что в данном случае не имеется в виду вращение никакого физического тела, а только лишь фиктивного гибридизационного тетраэдра). Каждая связь, образованная атомом дает вклад в момент квазисил:

$$\begin{gathered}\vec{K}_m^{R_m L_m} = -4P_{0m}^{rl}\{[\beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m} + \\ + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m}\right)(\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m})]\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} + \\ + \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m} \vec{v}_m^{L_m} \times \vec{v}_m^{R_m}\}.\end{gathered} \tag{4.14}$$

Полагая для упрощения обозначений, что для всех своих связей атом A находится на их "правом" конце ($A = R_m$), получаем полный момент квазисил, действующий на гибридизационный тетраэдр атома A:

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

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

$$\forall A,\ \vec{K}_A = 0. \tag{4.15}$$

Формально они совпадают с условиями равновесия системы твердых тел [274], что еще раз подчеркивает механическую аналогию модели FAFO. Содержательно же можно убедиться, что каждый из связевых вкладов (4.14) в полный момент квазисил, действующий на гибридизационный тетраэдр атома A, обращается в нуль в том случае, если ГО коллинеарна как вектору той связи, к которой она относится, так и ГО второго атома связи. Таким образом 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 (4.15) 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 (3.28) может быть разложено до второго порядка по малым вариациям углов $\delta\vec{\omega}_l^A$вблизи равновесия (4.15).

В силу приближения FAFO при малых вращениях (либрациях) гибридизационных тетраэдров меняется только резонансная энергия. В приближении FO $\delta^{(2)}s_m^{R_m}$ обращается в нуль. Ненулевые поправки второго порядка к резонансным интегралам должны, как обычно, быть умножены на учетверенные спиновые порядки связей и просуммированы по связям. Это было сделано в наших работах [339, 340, 343] для sp^3 гибридизованного атома с четырьмя симметричными заместителями. В этом случае поправка к энергии представляет собой квадра-

тичную форму диагональную в базисе $\delta\vec{\omega}_l^{R_m}$ с трижды вырожденным собственным значением:

$$\begin{gathered}\delta^{(2)}_{\omega_l\omega_l}E = 4P_0^{rl}\left(\delta\vec{\omega}_l^{R_m}\left|\mathcal{G}_{ll}^{R_mR_m}\right|\delta\vec{\omega}_l^{R_m}\right),\\ \mathcal{G}_{ll}^{R_mR_m} = \tfrac{4}{\sqrt{3}}\left(\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}s_m^{L_m} - \beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m}\sqrt{1-\left(s_m^{L_m}\right)^2}\right)\mathcal{I}.\end{gathered} \tag{4.16}$$

Недиагональные поправки получаются при подстановке поправок первого порядка $\left(\delta^{(1)}s_m^{R_m},\delta^{(1)}\vec{v}_m^{R_m}\right)$ и $\left(\delta^{(1)}s_m^{L_m},\delta^{(1)}\vec{v}_m^{L_m}\right)$ в (4.12). Как и раньше $\delta^{(1)}s_m^{R_m} = \delta^{(1)}s_m^{L_m} = 0$ в силу приближения FO. После некоторых выкладок получаем:

$$\begin{gathered}\delta^{(2)}_{\omega_l\omega_l}E = 4P_{0m}^{rl}\left(\delta\vec{\omega}_l^{R_m}\left|\mathcal{G}_{ll}^{R_mL_m}\right|\delta\vec{\omega}_l^{L_m}\right), \text{где}\\ \mathcal{G}_{ll}^{R_mL_m} = \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\left((\vec{v}_m^{R_m}\otimes\vec{v}_m^{L_m}) - (\vec{v}_m^{R_m},\vec{v}_m^{L_m})\mathcal{I}\right) +\\ + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)(\vec{v}_m^{R_m}\times\vec{e}_{R_mL_m})\otimes(\vec{v}_m^{L_m}\times\vec{e}_{R_mL_m}).\end{gathered} \tag{4.17}$$

Слагаемые этого типа долны быть просуммированы по всем связям между тяжелыми атомами.

Формулы (4.16) и (4.17) представляют потенциальную энергию молекулярной системы как квадратичную форму относительно малых вариаций переменных $\delta\vec{\omega}_l^A$, описывающих либрации жестких гибридизационых тетраэдров. Она может использоваться либо в рамках теории линейного отклика (см. ниже) для описания реакции системы гибридизационных тетраэдров на различные возмущения, либо (если самим тетраэдрам приписаны фиктивные моменты инерции) как потенциальная энергия системы тетраэдров в рамках процедуры подобной методу Кара-Паринелло [275].

Выражение для энергии взаимодействия соседних тетраэдров особенно упрощается для пары sp^3 гибридизованных атомов с эквивалентными связями. В этом случае ГО коллинеарны векторам связей, так что (4.17) превращается в:

$$\mathcal{G}_{ll}^{R_mL_m} = \frac{3}{4}\beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\left((\vec{e}_{R_mL_m}\otimes\vec{e}_{R_mL_m}) - \mathcal{I}\right). \tag{4.18}$$

Численные оценки либрационных силовых констант в этом случае сделать совсем просто. При использовании параметризации MINDO/3 из АПСЛГ расчета на равновесной геометрии молекулы определяем величину диагонального матричного элемента (4.16) 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 (4.17) , 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.

Модель фиксированных амплитуд и подстраиваемых орбиталей (FATO)

Дедуктивная механистическая модель ППЭ, предложенная в предыдущем разделе использует представление о жестких гибридизационных тетраэдрах. Эти тетраэдры можно считать "атомами дедуктивной молекулярной механики". В рамках такого подхода возмущения, происходящие с молекулой, приводят только к изменениям ориентации гибридизационных тетраэдров каждого тяжелого атома. Между тем, имеющееся в нашем распоряжении описание гибридизационного $SO(4)$ многообразия может быть использовано и для того, чтобы сконструировать более гибкую механистическую модель ППЭ, в которой атомы моделируются деформируемыми гибридизационными тетраэдрами. Анализ результатов полуэмпирических расчетов методом APSLG-MINDO/3, который является исходным пунктом в наших рассуждениях, показал (см. нашу работу [340] и главу 3), что ПЭС, связанные с гибридизацией, гораздо более чувствительны к различным возмущениям молекулярной структуры, чем матричные элементы плотности. Такое положение дел требует разработки приближения,

которое позволило бы анализировать подстройку форм всей системы ГО на каждом из тяжелых атомов к различным возмущениям (ТО-картина). При этом ПЭС, связанные с амплитудами геминалей, могут рассматриваться при их трансферабельных значениях (FA-картина).

В приближении FA одноцентровые энергии E_A в (3.28) для атома углерода не зависят от гибридизации [339, 340, 343]. Поэтому, как и в предыдущем разделе, достаточно рассмотреть только зависимость резонансной энергии от угловых переменнных, что существенно упрощает выкладки в случае атома углерода. По этой причине мы рассмотрим его отдельно.

FATO дедуктивная молекулярная механика sp^3 углерода. *Локальные условия равновесия и моменты псевдосил для sp^3 углерода.*

В случае атома углерода резонансная энергия есть единственный зависящий от гибридизации вклад в энергию. Условия равновесия по отношению к форме и ориентации гибридизационного тетраэдра углеродного атома A сводятся к обрашению в нуль первых производных резонансной энергии по углам псевдо- и квазивращений (3.7). Разложение [339, 340, 343] резонансной энергии до линейных по малым псевдо- и квазивращениям ($\delta\vec{\omega}_b^A$ и $\delta\vec{\omega}_l^A$) слагаемых приводит к условиям равновесия:

$$\vec{N}^A = \nabla_{\vec{\omega}_b^A} E = \vec{K}^A = \nabla_{\vec{\omega}_l^A} E = 0; \forall A, \tag{4.19}$$

где момент квазисил $\vec{K}^A$ определен уравнением (4.14), а момент псевдосил (деформирующий момент) $\vec{N}^A$ имеет вид:

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

Как и прежде, мы предполагаем для простоты обозначений, что для всех своих связей атом A есть "правый" атом. Хотя условия равнове-

сия (4.19) 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.

Поправки второго порядка к энергии sp^3 атома углерода.

Теперь оценим силы, противодействующие как квази- так и псевдовращениям (деформациям) гибридизационных тетраэдров. 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 [339, 340, 343]:

$$\delta^{(2)}_{\omega\omega} E = 4P^{rl}_{0m}\left(\left(\delta\vec{\omega}^{R_m}_b \left|\mathcal{G}^{R_m R_m}_{bb}\right| \delta\vec{\omega}^{R_m}_b\right) + \left(\delta\vec{\omega}^{R_m}_l \left|\mathcal{G}^{R_m R_m}_{ll}\right| \delta\vec{\omega}^{R_m}_l\right)\right), \text{где}$$
$$\mathcal{G}^{R_m R_m}_{bb} = 2\left[\left(\beta^{R_m L_m}_{\sigma\sigma} + \tfrac{1}{\sqrt{3}}\beta^{R_m L_m}_{\zeta\sigma}\right) s^{L_m}_m - \left(\beta^{R_m L_m}_{\sigma\zeta} + \tfrac{1}{\sqrt{3}}\beta^{R_m L_m}_{\zeta\zeta}\right)\sqrt{1-\left(s^{L_m}_m\right)^2}\right]\mathcal{I}, \tag{4.20}$$

а $\mathcal{G}^{R_m R_m}_{ll}$ определено соотношением (4.16). Аналогичные выражения для произвольной гибридизации можно получить при помощи формул нашей работы [344].

Дополнительные слагаемые необходимы, чтобы описать взаимодействие между малыми квази и/или псевдовращениями двух гибридизационных тетраэдров, относящихся к связанным атомам вблизи равновесия. Их можно получить, рассматривая перекрестные члены в разложении резонансного интеграла билинейные по 6-векторам $\delta\vec{\omega}^{R_m}$ и $\delta\vec{\omega}^{L_m}$. Это приводит к необходимости вычислять матричные элементы указанных 6-векторов со следующими внедиагональными 6×6 блоками $G^{R_m L_m}$:

$$\delta^{(2)}_{\omega^{R_m}\omega^{L_m}} E = 4P^{rl}\left(\delta\vec{\omega}^{R_m}\left|G^{R_m L_m}\right|\delta\vec{\omega}^{L_m}\right);$$
$$G^{R_m L_m} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}^{R_m L_m}_{bb} & \mathcal{G}^{R_m L_m}_{bl} \\ \mathcal{G}^{R_m L_m}_{lb} & \mathcal{G}^{R_m L_m}_{ll} \end{pmatrix} \tag{4.21}$$

где 3×3 блоки $\mathcal{G}_{bb}^{R_mL_m}, \mathcal{G}_{bl}^{R_mL_m}, \mathcal{G}_{lb}^{R_mL_m}$ имеют вид:

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_{bb}^{R_mL_m} &= \beta_{\sigma\sigma}^{R_mL_m}\vec{v}_m^{R_m}\otimes\vec{v}_m^{L_m} - \beta_{\sigma\zeta}^{R_mL_m}s_m^{R_m}\vec{v}_m^{R_m}\otimes\vec{e}_{R_mL_m} - \beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}s_m^{R_m}\vec{e}_{R_mL_m}\otimes\vec{v}_m^{L_m} + \\
&+\beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}s_m^{R_m}s_m^{L_m}\mathcal{I} + \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)s_m^{R_m}s_m^{L_m}\vec{e}_{R_mL_m}\otimes\vec{e}_{R_mL_m}, \\
\mathcal{G}_{bl}^{R_mL_m} &= -\beta_{\sigma\zeta}^{R_mL_m}\vec{v}_m^{R_m}\otimes\left(\vec{v}_m^{L_m}\times\vec{e}_{R_mL_m}\right) - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}s_m^{R_m}\mathcal{V}_m^{L_m} + \\
&+\left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)s_m^{R_m}\vec{e}_{R_mL_m}\otimes\left(\vec{v}_m^{L_m}\times\vec{e}_{R_mL_m}\right), \\
\mathcal{G}_{lb}^{R_mL_m} &= -\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}\left(\vec{v}_m^{R_m}\times\vec{e}_{R_mL_m}\right)\otimes\vec{v}_m^{L_m} + \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}s_m^{L_m}\mathcal{V}_m^{R_m} + \\
&+\left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)s_m^{L_m}\left(\vec{v}_m^{R_m}\times\vec{e}_{R_mL_m}\right)\otimes\vec{e}_{R_mL_m},
\end{aligned}$$

($\mathcal{V}_m^{R_m}$ обозначает 3×3 матрицу векторного умножения на вектор $\vec{v}_m^{R_m}$), а блок $\mathcal{G}_{ll}^{R_mL_m}$ определен согласно (4.17). Эти блоки связывают (билинейно) малые псевдо- и квазивращения гибридизационных тетраэдров правого и левого атомов каждой связи (в указанном порядке). Их вид особенно прост для sp^3 атома углерода в симметричном окружении, для которого мы имеем:

$$\begin{gathered}
\mathcal{G}_{bb}^{R_mL_m} = \tfrac{1}{4}\beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\mathcal{I} - \\
-\tfrac{1}{4}\left[3\beta_{\sigma\sigma}^{R_mL_m} + \sqrt{3}\beta_{\sigma\zeta}^{R_mL_m} - \sqrt{3}\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m} - \left(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\right)\right]\vec{e}_{R_mL_m}\otimes\vec{e}_{R_mL_m}, \\
\mathcal{G}_{bl}^{R_mL_m} = \mathcal{G}_{lb}^{R_mL_m} = \tfrac{1}{2}\beta_{\pi\pi}^{R_mL_m}\mathcal{E}_{R_mL_m},
\end{gathered}$$

где $\mathcal{E}_{R_mL_m}$ обозначает 3×3 матрицу векторного умножения на вектор $\vec{e}_{R_mL_m}$. Для диагональных силовых констант (4.20), связанных с деформациями гибридизационных тетраэдров, можно привести следующие оценки, извлекаемые из APSLG-MINDO/3 расчета на равновесной геометрии: 30.58 эВ/рад^2 в CH_4; 34.49 эВ/рад^2 в неопентане.

FATO дедуктивная молекулярная механика атома азота В приближении FA форма гибридизационного тетраэдра (системы ГО) четырехкоординированного атома углерода определяется исключительно двухцентровыми резонансными взаимодействиями. Наличие на атоме азота НП приводит к сильной зависимости одноцентровых энергий от гибридизации (3.28) даже в рамках FA картины. Мы рассмотрим здесь

зависящие от гибридизации вклады в энергию с тем чтобы установить равновесные формы соответствующих гибридизационных тетраэдров. Мы ограничимся рассмотрением модели: молекулы аммиака, так как все характерные черты общего случая присутствуют в этой задаче.

Геометрию молекулы аммиака будем характеризовать углом пирамидализации δ равным нулю для плоской конфигурации. По соображениям симметрии (C_{3v}, ось z системы координат направлена вдоль оси 3-го порядка) суммарная резонансная энергия трех N-H связей является функцией δ и угла псевдовращения ω_{sz}:

$$-4\sqrt{3}P^{rl}\left[\beta_{\sigma\sigma}^{R_mL_m}\cos\omega_{sz}+\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}\sin\delta\sin\omega_{sz}+\sqrt{2}\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}\cos\delta\right]. \quad (4.22)$$

Минимум этого выражения по обоим аргументам достигается для плоской конфигурации и sp^2 гибридизации ($\delta=0,\ \omega_{sz}=0$). Зависящая от гибридизации часть одноцентровой энергии атома азота имеет вид:

$$\left[(U_s-U_p)+\frac{1}{4}\left(3C_2+2C_3+4C_5\right)\right]\sin^2\omega_{sz}+\frac{1}{4}C_3\sin^4\omega_{sz} \quad (4.23)$$

с очевидными экстремумами: минимумом при $\omega_{sz}=\frac{\pi}{2}$ (отсутствие гибридизации) и максимумом при $\omega_{sz}=0$ (sp^2 гибридизация). Значения параметров атома N из метода MINDO/3 [197] допускают изменение вкладов, зависящих от кулоновсих интегралов, в интервале шириной 0.8 эВ, тогда как разность остовных параметров U_s и U_p приводит к огромной величине порядка 10 эВ. Нетривиальное равновесие возможно только, если столь сильный деформирующий потенциал скомпенсирован другими вкладами. В рамках приближения FA единственным возможным противовесом является резонансная энергия (4.22). Таким образом в рамках приближения APSLG-MINDO/3 мы приходим к очень простой и непротиворечивой картине гибридизации/стереохимии атома азота. Одноцентровая энергия (4.23) стремится удержать углы между связевыми ГО в молекуле аммиака при 90°, резонансная энергия (4.22) стремится разместить как все заместители

при атоме азота, так и связевые ГО в одной плоскости с ним. Наблюдаемая пирамидальная форма соответствует значениям переменных δ и ω_{sz}, при которых эти противоположные тенденции уравновешивают друг друга.

В приведенной выше постановке равновесная форма гибридизационного тетраэдра атома азота задана значением единственного угла псевдовращения ω_{sz}. Можно предположить, что оценка его значения в окрестности равновесия получается как результат действия деформирующего момента псевдосил, порожденного резонансным взаимодействием с атомами водорода, на тетраэдр негибридизованного атома азота. Неплоская форма поддерживается за счет реакции одноцентровой энергии (4.23) пропорциональной ее второй производной, вычисленной в негибридизованном минимуме ($\omega_{sz} = \pi/2$). Момент псевдосил, вызываемый тремя симметричными связями равен первой производной резонансной энергии (4.22) по ω_{sz}. Окончательно угол псевдовращения имеет вид:

$$\omega_{sz} \simeq \omega_{sz}^0 - \frac{\partial E/\partial\omega_{sz}(\omega_{sz}^0)}{\partial^2 E/\partial\omega_{sz}^2(\omega_{sz}^0)}. \tag{4.24}$$

Относящиеся к делу первые и вторые производные энергии имеют вид:

$$\begin{gathered}
\partial E/\partial\omega_{sz} = [U_s - U_p + \tfrac{1}{4}(3C_2 + 2C_3 + 4C_5)]\sin 2\omega_{sz} + \\
+C_3 \sin^3\omega_{sz}\cos\omega_{sz} + 4\sqrt{3}P^{rl}(\beta_{\sigma\sigma}\sin\omega_{sz} - \beta_{\zeta\sigma}\sin\delta\cos\omega_{sz}); \\
\partial^2 E/\partial\omega_{sz}^2 = 2[U_s - U_p + \tfrac{1}{4}(3C_2 + 2C_3 + 4C_5)]\cos 2\omega_{sz} - \\
-C_3\sin^4\omega_{sz} + 3C_3\sin^2\omega_{sz}\cos^2\omega_{sz} + \\
+4\sqrt{3}P^{rl}(\beta_{\sigma\sigma}\cos\omega_{sz} + \beta_{\zeta\sigma}\sin\delta\sin\omega_{sz}).
\end{gathered} \tag{4.25}$$

Оценки по формулам (4.24), (4.25) зависят от δ. Для экспериментальной геометрии с валентным углом 106.7° ($\delta \approx 22.1°$) расчет АПСЛГ дает $\omega_{sz} \approx 49.7°$, что должно рассматриваться в этом контексте, как точное значение. Отправляясь от разных значений ω_{sz}^0, можно получить разные оценки для формы гибризизационного тетраэдра атома

азота. Для $\omega_{sz}^0 = \pi/2$ (отсутствие гибридизации) получаем по (4.24), (4.25) $\omega_{sz} \approx 56.3°$, что близко к точной величине, получаюшейся из АПСЛГ расчета. Если для определения ω_{sz}^0 использовать рассматриваемое ниже соотношение (4.56), то получится несколько лучшее значение $\omega_{sz} \approx 55.2°$. Таким образом, оценки формы гибридизационного тетераэдра атома азота в рамках теории линейного отклика достаточно надежны.

Модель подстраиваемых амплитуд и фиксированных орбиталей (TAFO)

Перебор возможностей построения приближенных оценок энергии (3.28) приводит к тому, чтобы попытаться подстраивать ПЭС, связанные с амплитудами геминалей (ТА модель), не изменяя формы гибридизационных тетраэдров (FO). Такой подход привел бы к моделям TAFO, что *a priori* выглядит как приемлемая возможность. Однако, анализ вышеприведенных разложений приводит к заключению, что соотношение чувствительностей двух рассматриваемых нами поднаборов ПЭС, характерных для КХ метода APSLG-MINDO/3, исключает эту возможность. Любое возмущение воздействует на ПЭС, связанные с ГО, значительно сильнее чем на ПЭС, связанные с амплитудами геминалей. Поэтому всегда, когда можно ожидать изменения амплитуд геминалей под действием окружения, ГО должны изменяться еще сильнее. Поэтому мы не рассматриваем далее модели TAFO.

Модели подстраиваемых амплитуд и подстраиваемых орбиталей (TATO)

Механистическая модель ППЭ наиболее близкая к исходной КХ (APSLG-MINDO/3) процедуре и, с хорошей точностью совпадающая с ней [342], это конечно же такая, в которой ПЭС обоих классов подстраиваются под изменения друг друга и под изменения геометрии и других параметров молекулярного гамильтониана. При этом поправки к инва-

риантным (трансферабельным) значениям ПЭС, относящимся к геминалям, могут рассматривться как малые, хотя и не пренебрежимые возмущения. Что же касается ПЭС, относящихся к ГО они в силу своей чувствительности к любым возмущениям приобретают приращения в соответствии с теории линейного отклика.

Такова формальная сторона дела. С более содержательной точки зрения мы можем заметить, что в стандартных методах ММ [9] уточнение описания молекулярной геометрии достигается за счет введения дробной классификации атомов на "типы" со специфическими для последних значениями параметров, используемых для построения ППЭ. Атому одного и того же элемента в зависимости от "окружения" приписываются разные значения характерных валентных углов. Окружение атома определяется в свою очередь типами атомов, с которыми он связян. Если обратиться к реальным таблицам [9] ММ типов атомов углерода, то можно убедиться в том, что они соответствуют либо различным элекроотрицательностям связанных с ним атомов (атом С соседний с галогеном – не такой, как в углеводородной цепи [276]) либо различным их гибридизациям (аллильный атом С – соседний с двойной связью С-С в ряде классификаций образует отдельный тип). Из оценок (4.6) и определений (4.1), (3.12) и (3.31) можно сделать вывод, что для пары связанных атомов, отличающихся параметрами притяжения к остову U_m^t, можно ожидать, отклонения парметра μ_m от нуля, что в первом порядке приводит к появлению отклонений δP_m^{tt} диагональных элементов одноэлектронной матрицы плотности от их трансферабельных значений (4.3). Эти отклонения, как будет показано ниже, приводят к искажениям форм гибридизационных тетраэдров. В случае sp^3 атома углерода, который и будет рассмотрен подробно, это соответствует отклонению формы его гибридизационного тетраэдра от идеальной. Вследствие упоминавшейся выше связи между формой ги-

бридизационного тетраэдра и предпочтительными значениями углов между образуемыми атомом связями (валентных углов) это позволит прояснить соотношение между введением заместителя к атому и отклонением валентных углов получившегося атомного типа от тетраэдрических.

Технически в настоящем разделе мы рассмотрим влияние малых вариаций ПЭС, связанных с амплитудами, на формы гибридизационных тетраэдров. В рамках такой постановки задачи мы учтем только поправки к ПЭС первого порядка по параметрам μ. При этих предположениях порядки связей остаются равными их трансферабельным значениям (единице), что существенно упрощает всю картину, поскольку энергия модифицируется только лишь за счет одноцентровых вкладов в (3.28). Их можно переписать как:

$$\begin{gathered} E_A = E^{(0)} + E' = E_1 + E_2 + E_3, \text{ где } E_i = E_i^{(0)} + E_i', \text{ и} \\ E_1^{(0)} = \sum_{t_m \in A} U_m^t, E_1' = 2 \sum_{t_m \in A} U_m^t \delta P_m^{tt}, \\ E_2^{(0)} = \tfrac{1}{4} \sum_{t_m \in A} (t_m t_m \mid t_m t_m)^{T_m}, E_2' = \sum_{t_m \in A} (t_m t_m \mid t_m t_m)^{T_m} \delta \Gamma_m^{tt}, \\ E_3^{(0)} = \tfrac{1}{4} \sum_{k \neq m} \sum_{tt'} g_{t_k t'_m}^{T_k}, E_3' = \sum_{k \neq m} \sum_{tt'} g_{t_k t'_m}^{T_k} \left(\delta P_k^{tt} + \delta P_m^{t't'} \right), \end{gathered} \tag{4.26}$$

где слагаемое $\delta P_k^{tt} \delta P_m^{t't'}$ второго порядка малости в E_3' отброшено.

Зависимость одноцентровой энергии (4.26) от гибридизации входит в теорию через матричные элементы (3.12) 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. Так как коэффициенты при s-АО в ГО (3.12) не зависят от ориентации гибридизационных тетраэдров, никаких новых моментов *квази*сил в модели

ТАТО не появляется:

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

Для моментов *псевдо*сил мы получаем:

$$\begin{aligned}
\vec{N}_1' &= -4(U_s - U_p) \sum_{t_m \in A} \delta P_m^{tt} s_m \vec{v}_m, \\
\vec{N}_2' &= -2 \sum_{t_m \in A} \delta \Gamma_m^{tt} (C_2 + 2C_3 s_m^2) s_m \vec{v}_m, \\
\vec{N}_3' &= -2 \sum_{k \neq m} \sum_{tt'} \left(C_5 (s_m \vec{v}_m + s_k \vec{v}_k) + \right. \\
&\left. + C_3 s_m s_k (s_k \vec{v}_m + s_m \vec{v}_k) \right) \left(\delta P_k^{tt} + \delta P_m^{t't'} \right).
\end{aligned} \tag{4.27}$$

Используем их для оценки влияния однократного замещения при тетраэдрическом атоме углерода. Невозмущенная ситуация описывается набором симметричных sp^3 ГО. В этой точке мы имеем $\forall m \; s_m = \frac{1}{2}; \vec{v}_m = \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_{R_m L_m}$, что приводит к следующим оценкам:

$$\begin{aligned}
\vec{N}_1' &= -\sqrt{3}(U_s - U_p) \sum_{t_m \in A} \delta P_m^{tt} \vec{e}_{R_m L_m}, \\
\vec{N}_2' &= -\tfrac{\sqrt{3}}{2} (C_2 + \tfrac{1}{2} C_3) \sum_{t_m \in A} \delta \Gamma_m^{tt} \vec{e}_{R_m L_m}, \\
\vec{N}_3' &= -\tfrac{\sqrt{3}}{2} \left(C_5 + \tfrac{1}{4} C_3 \right) \sum_{k \neq m} \sum_{tt'} (\vec{e}_{R_m L_m} + \vec{e}_{R_k L_k}) \delta_{R_k R_m} \left(\delta P_k^{tt} + \delta P_m^{t't'} \right).
\end{aligned}$$

Получившиеся моменты псевдосил должны быть уравновешены за счет деформации гибридизационного тетраэдра. В приближении линейного отклика равновесие достигается при придании следующих приращений углам псевдовращения гибридизационного тетраэдра рассматриваемого атома:

$$\delta \vec{\omega}_{bi} = -\frac{\vec{N}_i'}{8 P_{0m}^{rl} \mathcal{G}_{bb}^{R_m R_m}}; \delta \vec{\omega}_b = \sum_i \delta \vec{\omega}_{bi} \; i = 1 \div 3. \tag{4.28}$$

Рассмотрим как изменения заселенности одной из ГО атома углерода скажутся на значениях предпочтительных валентных углов. В ДММ в соответствие предпочтительным валентным углам сопоставляются углы между ГО. Последние определены формулой (4.10). При малом приращении $\delta \vec{\omega}_b$ углов псевдовращения межгибридные углы изменятся

согласно:

$$\delta\theta_{mm'} = -\frac{1}{\sqrt{1-s_m^2-s_{m'}^2}}\left(s_{m'}(\delta\vec{\omega}_b,\vec{v}_m)\sqrt{\frac{1-s_{m'}^2}{1-s_m^2}} + s_m(\delta\vec{\omega}_b,\vec{v}_{m'})\sqrt{\frac{1-s_m^2}{1-s_{m'}^2}}\right), \tag{4.29}$$

что для симметричных sp^3 тетраэдров упрощается до:

$$\delta\theta_{mm'} = -\sqrt{\frac{3}{8}}\delta_{R_mR_{m'}}(\delta\vec{\omega}_b, \vec{e}_{R_mL_m} + \vec{e}_{R_{m'}L_{m'}})$$

Для атомов второго периода доминирущий вклад в момент псевдосил есть $\vec{N}_1'$. Если только одна ГО получает поправку к одноэлектрнной плотности δP_1^{rr}, получаем в первом порядке:

$$\begin{gathered}\delta\theta_{1m} = -\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{U_s-U_p}{\mathcal{G}_{bb}^{RR}}\delta P_1^{rr}\ \forall m \neq 1 \\ \delta\theta_{mm'} = -\delta\theta_{1m}\ \forall mm' \neq 1\end{gathered} \tag{4.30}$$

Так как $U_s - U_p < 0$, увеличение плотности ($\delta P_1^{rr} > 0$) на ГО с $m = 1$ приводит к увеличению углов, которые она образует с другими ГО и равному по величине уменьшению межгибридных углов между всеми остальными ГО. Этот результат совпадает с анализом выполненным в [276] с той разницей, что в нашем выводе отсутствует произвольное предположение о том, что ГО коллинеарны связям. Численные оценки методом APSLG-MINDO/3 таковы. Расчет молекулы CH_3F дает для геминали связи C-F значение δP_1^{rr} равное -0.13. С использованием приведенной выше оценки $\mathcal{G}_{bb}^{RR}$ (4.20) для молекулы метана получаем $\delta\theta_{1m} \approx -4°$, что находится в замечательном согласии с результатом полного расчета методом APSLG-MINDO/3. Попытки построить параметризацию валентных углов галогензамещенного тетраэдрического атома углерода [277] приводят к тому же результату: для достижения согласия с экспериментом предпочтительные значения валентных углов Hal-C-R должны быть увеличены, а R-C-R′ – уменьшены по сравнению с идеальными тетраэдрическими углами.

Полученный результат позволяет проанализировать идеи Найхольма и Гиллеспи [269–271], лежащие в основе теории ОЭПВО, о том,

что причиной возникновения наблюдаемой стереохимии является кулоновское отталкивание электронных пар в валентной оболочке. Согласно этим авторам, энергии межпарного отталкивания подчиняются правилу, что более заселенные ГО отталкивают своих соседей сильнее, чем менее заселенные, что в пределе приводит к согласующемуся с экспериментальными данными заключению, что НП отталкивают другие связи сильнее, а потому соответствующие *валентные* углы должны быть меньше, чем идеальные тетраэдрические. Из формул (4.30) 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.

Приведенные выше результаты согласуются также с хорошо известными правилами Бента [278], состоящими в том, что вес s-АО возрастает в тех ГО, которые вовлечены в связь с более электроположительным заместителем. Действительно, наличие электроположительного заместителя приведет к положительным значениям δP_1^{rr} и после использования формул (4.28), (4.8) вариация коэффициента s примет вид:

$$\delta s_1 = -\frac{3}{8}\frac{U_s - U_p}{\mathcal{G}_{bb}^{RR}}\delta P_1^{rr}$$

и будет положительной для атомов второго периода. Приведенная формула показывает, что справедливость правил Бента решающим образом зависит от знака разности $U_s - U_p$. Если по любым причинам приведенный выше множитель имеет обратный знак или влияние

момента псевдосил $\vec{N}_1'$ будет преодолено моментом $\vec{N}_2'$, имеющим противоположный знак, и, согласно нашим оценкам, гораздо меньшую абсолютную величину для атомов второго периода, что может вполне вероятно измениться для более тяжелых атомов, то можно ожидать обращения правил Бента, так что модификация этих правил, предложенная в [279] на основе анализа численных экспериментов, получает теоретическое объяснение.

Попытка качественно связать правила стереохимии с формами ГО, полученными в ходе *a posteriori* анализа волновой функции, была предпринята в работе [280]. Было показано, что, как и в нашем подходе, известные правила стереохимии появляются вследствие определенного знака разности в параметров притяжения электронов к остову на s- и p-орбиталях, а не кулоновского отталкивания электронных пар, как утверждается в ОЭПВО.

4.2 Соотношение дедуктивной и стандартной молекулярной механики.

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 предложенную процедуру как дедуктивную ММ (ДММ), состоит в том, что все элементы конструкции имеют четкие соответствия в базовом КХ описании электронной структуры молекулы, тогда как в стандартной ММ 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 пружин-

ках"), а более сложными объектами – гибридизационными тетраэдрами (жесткими или гибкими – в зависимости от приближения), взаимодействующими либо по достаточно сложному закону (4.12), выражающим энергию как функцию от геометрии молекулы, а также форм и ориентаций гибридизационных тетраэдров, или в соответствии с вытекающими из этого закона гармоническими взаимодействиями (4.20) и (4.21) тех же объектов.

Исследуем теперь подробнее вопрос о соотношении между ДММ и стандартной ММ. Основная идея ММ [9] состоит в попытке непосредственной параметризации ППЭ молекулы как суммы энергий связевых вкладов и взаимодействий несвязанных атомов:

$$E_{MM} = E_b + E_{ang} + E_{tors} + E_{nb} + E_{imp} + E_{rep}. \tag{4.31}$$

К числу связевых вкладов относят энергии растяжения связей:

$$E_b = 0.5 \sum_m K_m (r_m - r_{0m})^2; \tag{4.32}$$

энергию деформации валентных углов:

$$E_{ang} = 0.5 \sum_{mm'} K_{mm'} (\chi_{mm'} - \chi_{0mm'})^2; \tag{4.33}$$

энергии торсионных взаимодействий:

$$E_{tors} = 0.5 V_0 (1 + \cos[n(\phi + \psi)]). \tag{4.34}$$

К несвязывающим взаимодействиям:

$$E_{nb} = \sum_{AB} \epsilon_{AB} \left(\frac{r_0}{r_{AB}} \right)^{12} - 2\epsilon_{AB} \left(\frac{r_0}{r_{AB}} \right)^6 \tag{4.35}$$

помимо приведенной суммы парных потенциалов Леннарда-Джонса относят энергии "несобственных" искажений плоскостей:

$$E_{imp} = 0.5 K_{imp} \delta^2; \tag{4.36}$$

также учитывают энергию кулоновского взаимодействия между эффективными зарядами атомов. Параметры, входящие в выражения

(4.32) - (4.36), считаются переносимыми от молекулы к молекуле в рамках достаточно широкого их класса. Очевидно, что вся конструкция опирается на возможность выделить двухцентровые связи.

С точки зрения стандартной ММ (4.31) ПЭС (4.5) и угловые переменные гибридизационных тетраэдров (3.7), описывающие элементы электронной структуры молекул, представляются избыточными. Можно представить себе крайнюю точку зрения, что в рамках ММ должна использоваться только лишь явная зависимость от ядерных координат, а никакие дополнительные переменные, описывающие электронную структуру, недопустимы. Такая точка зрения, однако, представляется излишне ограничительной, так как даже в рамках самой ММ имеются схемы, учитывающие помимо взаимодействия эффективных зарядов также и возможность подстройки величин этих зарядов (перераспределения) в соответствии с условием "выравнивания электроотрицательностей" [281].

Таким образом, в общем плане ДММ выглядит предпочтительнее хотя бы с точки зрения общей обоснованности. Тем не менее, 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 (4.32) - (4.36) стандартной ММ, так и получить независимые КХ оценки их параметров (силовых констант, предпочтительных длин связей и валентных углов).

Необходимые формулы легко получаются из разложения энергии приближения ДММ до второго порядка одновременно по ядерным смещениям q и вариациям ПЭС x в окрестности минимума (где линейные

слагаемые отсутствуют):

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

Аналогичный прием был использован в [282] для оценки переносимости масштабирующих множителей, применяемых для обеспечения совпадения рассчитанных (*ab initio*) ИК частот с экспериментом. Минимизация по x для каждого значения q дает:

$$x - x_0 = -\left(\nabla_x \nabla_x E\right)^{-1} \nabla_x \nabla_q E (q - q_0). \tag{4.37}$$

Подстановка последнего выражения приводит к поправкам второго порядка

$$\begin{gathered} E = E_0 + \tfrac{1}{2}\left(q - q_0 \left|\nabla_q \nabla_q E\right| q - q_0\right) - \\ -\tfrac{1}{2}\left(q - q_0 \left|\nabla_q \nabla_x E \left(\nabla_x \nabla_x E\right)^{-1} \nabla_x \nabla_q E\right| q - q_0\right). \end{gathered} \tag{4.38}$$

по смещениям ядер. В настоящем разделе мы используем эти соотношения для получения оценок основных параметров (4.32) и (4.33) стандартной ММ на основе ДММ описания ПЭС.

Переносимость связевых параметров ММ

Выражение для энергии (3.28) зависит от элементов матриц плотности (3.18)-(3.21). Последние определяются двумя малыми параметрами специфичными для каждой связи ζ_m^{-1} и μ_m, описывающими, соответственно внутрисвязевую корреляцию и асимметрию связи (4.1). В разделе 4.1.1 получены оценки точности, с которой элементы матриц плотности переносимы от одной молекулы к другой. Трансферабельность этих ПЭС позволяет надеяться также и на трансферабельность локальных (связевых) инкрементов энергии (3.28) – т.е. силовых полей (4.32) и их параметров.

Исходя из общего АПСЛГ выражения для энергии (3.28), 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 определения положения минимума r_{0m} энергии связи мы получаем уравнение:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = Z_{R_m} Z_{L_m} \frac{\partial D_{R_m L_m}}{\partial q} - 2\frac{\zeta_m}{\Gamma(\zeta_m)} \frac{\partial \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial q} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\Gamma(\zeta_m)}\right) \frac{\partial \gamma_{R_m L_m}}{\partial q} = 0. \tag{4.39}$$

В пределе $\zeta_m \to \infty$ мы получаем условие, определяющее равновесную геометрию в FA приближении. Заметим, что, если q есть межъядерное расстояние, частные производные параметров $\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}$ и $\gamma_{R_m L_m}$ положительны, что отвечает притяжению связанных атомов. Близкодействующее отталкивание появляется только за счет специальной (присущей приближениям MINDO/3 и NDDO) формы межостовного отталкивания.

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

$$K_m = \left(Z_{R_m} Z_{L_m} \frac{d^2 D_{R_m L_m}}{dr_{R_m L_m}^2} - 2\frac{\partial^2 \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial r_{R_m L_m}^2} - \frac{1}{2}\frac{d^2 \gamma_{R_m L_m}}{dr_{R_m L_m}^2} \right)_{r_{0m}}. \tag{4.40}$$

Численные оценки приведены ниже. Здесь же заметим, что оценки (4.39) и (4.40) 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 участву-

ющих атомов (влияющей на $\beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}$). Так формы гибридизационных тетраэдров, сопоставляемые типам атомов стандартной ММ влияют на предпочтительные значения длин связей, оцениваемые на основе ДММ картины.

При помощи формул (3.28) можно определить глобальный вид потенциальной кривой для связи. Мы рассмотрим эту функцию для C-H связи. Численный результат в предположении о неизменной sp^3 гибридизации атома углерода представлен на Рис. 4.1. При этом для оценки ПЭС использовалось симметричное ТА приближение (4.2). Качественно поведение правильное при всех межъядерниых расстояниях. Глубина минимума составляет 0.23 а.е., что может рассматриваться как оценка энергии C-H связи. Общепринятая оценка этой величины составляет 0.15 а.е. Различие заключается в том, что последняя величина определяется из термодинамических данных, а потому учитывает тот факт, что реальная молекула метана при диссоциации дает плоский метильный радикал. Оценка разницы между термодинамической оценкой энергии связи и глубиной потенциальной ямы, оцененной в приближении АПСЛГ (положение нулевой энергии на Рис. 4.1) имеет простой вид:

$$U_s(C) + 3U_p(C) + 3g_{tt'}^C + 6D_{HH} - E_A(C), \qquad (4.41)$$

что восстанавливает согласие с термодинамическим значанием. Сопоставим связевый потенциал, получающийся в приближении АПСЛГ, с приближенным потенциалом Морзе $D_0[1 - \exp(-a(r - r_e)/r_e)]^2$, часто используемым для представления связевого силового поля при необходимости его распространения на больший, чем обычно интервал межъядерных расстояний. Параметры потенциала подбирались минимизацией площади, заключенной между кривой в интервале от 0.72 Å (нуль потенциальной энергии АПСЛГ при малых расстояниях) до 2.50 Å. Оптимальные значения парамеров морзевского потенциала

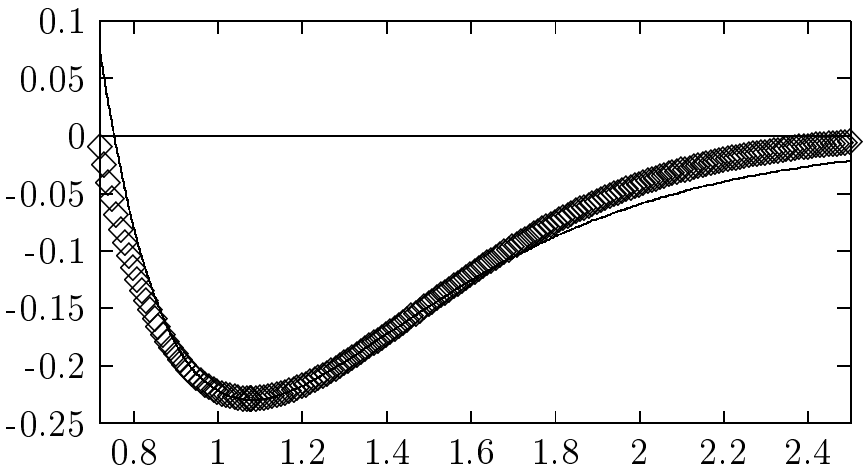


Рис. 4.1: Энергия CH связи в молекуле метана как функция межъядерного расстояния. $\diamond$ – численные значения. Линия – потенциал Морзе с подобранными параметрами.

суть D_0=0.2333 е.е., r_e=1.045 Åи a=2.295. Следует заключить, что в целом АПСЛГ потенциал связи в приближении TA не очень хорошо моделируется потенциалом Морзе.

Гармоническое приближение для силового поля C-H связи можно оценить из АПСЛГ расчетов следующим образом. Предпочтительная длина связи r^0_{CH} в рамках FA приближения составляет 1.069 Å , симметричное TA приближение дает 1.078 Å, а использование оценок (4.3) дает 1.096 Å. Все эти величины вполне разумны, особенно последняя, совпадающая с равновесным расстоянием в метане и высших алканах. Константы упругости, используемые в простых MM схемах [9,283,284] лежат в интервале от 4.5 до 4.7 mdin/Å. Эти значения определяются подбором из экспериментальных данных и потому неявно учитывают влияние других силовых полей. Величина, получающаяся из решения обратной спектральной задачи в гармоническом приближении составляет 5.31 mdin/Å [273]. Значение, извлеченное из анализа совокупности зкспериментальных данных [285], составляит 7.9 mdin/Å. Наша

оценка в прилижении FA дает величину 8.30 mdin/Å, что несколько больше последней величины. Использование симметричного TA приближения приводит к оценке 7.77 mdin/Å, что улучшает согласие.

Деформационные потенциалы в ММ.

Обратимся теперь к силовым полям (4.33), отвечающим за зависимость энергии молекулы от искажения валентных углов. Основной источник угловой зависимости энергии в приближении АПСЛГ и следующей из него ДММ очевиден – это структура гибридизационного многообразия $SO(4)$. В настоящем разделе мы изучим, как эта структура предопределяет характерные особенности угловой зависимости энергии, проявляющиеся в стандартной ММ. Наше рассмотрение будет состоять из нескольких подразделов. Прежде всего мы рассмотрим угловую зависимость энергии в случае FA приближений для атома углерода. Его особое положение предопределено тем, что в этом случае резонансная энергия является единственным, зависящим от гибридизации вкладом в полную энергию. Это свойство имеет место как при фиксированной (FO), так и при подстраиваемой (TO) форме гибридизационного тетраэдра. Напротив, в случае атомов азота и кислорода, содержащих НП, одноцентровые вклады в энергию оказываются сильно зависящими от форм соответствующих гибридизационных тетраэдров как и резонансная энергия.

Деформационный потенциал sp^3 атома углерода. В рамках стандартной ММ предполагается, что специальное деформационное силовое поле (4.33) 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. Эти параметры считаются характерными для троек атомов $L_m R_m L'_m, R_m = R'_m$ заданных ММ-типов.

FO модель деформационного потенциала. В настоящем разделе мы рассмотрим связь между структурой гибридизационного многообразия атома углерода и деформационным потенциалом этого атома в стандартной ММ. Для простоты мы ограничимся явным рассмотрением только модельной молекулы метана, содержащей все существенные аспекты проблемы. Стереохимию (геометрию) молекулы метана (координационный тетраэдр) будем характеризовать набором векторов $\vec{e}_m = \vec{e}_{R_m L_m}$, исходящих из атома углерода (который считается "правым" для всех образованных им связей) в направлениях атомов водорода. В этом случае резонансные интегралы связей имеют вид:

$$\beta_{r_m l_m} = \beta_{\sigma\sigma} s_m + \beta_{\zeta\sigma}(\vec{v}_m, \vec{e}_m), \tag{4.42}$$

Подстановка этих значений в общие условия равновесия приводит к

$$\begin{gathered} \vec{N} = \vec{K} = \vec{0} \\ \vec{N} = 4 \sum_m P_m^{rl} \{\beta_{\sigma\sigma} \vec{v}_m - \beta_{\zeta\sigma} s_m \vec{e}_m\}, \\ \vec{K} = 4 \sum_m P_m^{rl} \beta_{\zeta\sigma} \vec{e}_m \times \vec{v}_m. \end{gathered} \tag{4.43}$$

Для симметричного тетраэдрического расположения атомов водорода вокруг углерода решение очевидно: тетраэдрическая гибридизация отвечает минимуму энергии. Если параметры $\vec{\omega}_b$ зафиксированы при их значениях, отвечающих sp^3 гибридизации, минимум резонансной (и полной) энергии получается если направить ГО вдоль векторов связей $\vec{e}_m : \vec{v}_m \parallel \vec{e}_m$.

Обратимся теперь к зависимости энергии от валентных углов, возникающей в рамках FO модели. Деформированный координационный тетраэдр образован векторами $(\vec{e}_m)'$, полученными в результате дей-

ствия малых вращений $\delta\vec{\varphi}_m$ на векторы $\vec{e}_m$:

$$\begin{gathered}(\vec{e}_m)' = \vec{e}_m + \delta\vec{\varphi}_m \times \vec{e}_m + \tfrac{1}{2}\left(\delta\vec{\varphi}_m \otimes \delta\vec{\varphi}_m - \mathcal{I}\delta\vec{\varphi}_m^2\right)\vec{e}_m = \\ = \vec{e}_m + \delta\vec{\varphi}_m \times \vec{e}_m + \tfrac{1}{2}\left(\delta\vec{\varphi}_m(\delta\vec{\varphi}_m, \vec{e}_m) - \delta\vec{\varphi}_m^2\vec{e}_m\right).\end{gathered} \tag{4.44}$$

Подстановка их в (4.11) позволяет явно выразить константу упругости как коэффициент при слагаемом квадратичном по $\delta\vec{\varphi}_m$ в разложении энергии. В случае гидридов поправка второго порядка по малым углам поворота имеет вид:

$$\begin{gathered}\delta^{(2)}_{\vec{\varphi}_m\vec{\varphi}_{m'}} E = -2\delta_{mm'} P_m^{rl} \beta_{\zeta\sigma}^{CH} \times \\ \times \left\{(\vec{e}_{R_mL_m}, \delta\vec{\varphi}_m)(\delta\vec{\varphi}_m, \vec{v}_m) - \delta\vec{\varphi}_m^2(\vec{v}_m, \vec{e}_{R_mL_m})\right\}.\end{gathered} \tag{4.45}$$

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.

В контексте ММ деформационный вклад в энергию записывают в виде (4.33). Формуле (4.45) можно придать тот же вид. Действительно, изменение валентного угла $\chi_{mm'}$ при $m < m'$ соответствует вращениям связевых векторов $\vec{e}_m$ и $\vec{e}_{m'}$ вокруг оси перпендикулярной им обоим на углы $\delta\chi_{mm'}/2$:

$$\delta\vec{\varphi}_m = -\frac{\delta\chi_{mm'}}{2}\frac{\vec{e}_m \times \vec{e}_{m'}}{|\vec{e}_m \times \vec{e}_{m'}|};\ \delta\vec{\varphi}_{m'} = -\delta\vec{\varphi}_m. \tag{4.46}$$

Подстановка этого соотношения в разложение (4.45) приводит к выражению для константы деформационного силового поля:

$$K_{HCH} = \beta_{\zeta\sigma}^{CH}\left\{P_m^{rl}(\vec{v}_m, \vec{e}_m) + P_{m'}^{rl}(\vec{v}_{m'}, \vec{e}_{m'})\right\} = \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_{\zeta\sigma}^{CH}, \tag{4.47}$$

в приближении FO. Углы при этом выражены в радианах.

ТО модель деформационного потенциала. Теперь рассмотрим, что произойдет, если допустить возможность подстройки форм ГО атома углерода под искажения валентных углов. Это соответствует ТО картине ДММ. Чтобы выписать необходимые выражения, рассмотрим вклады второго порядка в резонансную энергию линейные как по углам квази- и псевдовращений, так и по малым приращениям резонансных интегралов (здесь мы снова ограничились случаем молекулы метана):

$$\begin{gathered}\delta^{(2)}_{\beta\omega}\beta_{r_m l_m} = -\delta\beta^{CH}_{\sigma\sigma}(\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}_m) + \delta\beta^{CH}_{\zeta\sigma} s_m(\delta\vec{\omega}_b, \vec{e}_m) \\ -\delta\beta^{CH}_{\zeta\sigma}(\delta\vec{\omega}_l, \vec{e}_m \times \vec{v}_m).\end{gathered} \tag{4.48}$$

Заменяя малые приращения резонансных интегралов на их выражения через угловые искажения геометрии (4.44), получаем необходимые смешанные вторые производные:

$$\begin{gathered}\nabla_{\vec{\omega}_b}\nabla_{\vec{\varphi}_m} E = 4P^{rl}_m \beta_{\zeta\sigma} s_m \mathcal{E}_m, \\ \nabla_{\vec{\omega}_l}\nabla_{\vec{\varphi}_m} E = 4P^{rl}_m \beta_{\zeta\sigma}(\vec{e}_m \otimes \vec{v}_m - (\vec{v}_m, \vec{e}_m)\mathcal{I}).\end{gathered} \tag{4.49}$$

Соотношение (4.37) в этом случае принимает вид:

$$\delta\vec{\omega} = -\left(\nabla^2_{\vec{\omega}} E\right)^{-1} \sum_m \left(\nabla_{\vec{\omega}}\nabla_{\vec{\varphi}_m} E\right) \delta\vec{\varphi}_m, \tag{4.50}$$

где 6×6 матрица вторых производных по углам квази- и псевдовращений $\nabla^2_{\vec{\omega}} E$ задана формулой (4.20). Подстановка всех относящихся к делу выражений приводит к довольно сложным формулам для поправки к константе деформационного потенциала. Мы ограничимся в данном случае численной оценкой (см. Табл. 4.1).

Аналогичные (но более простые) соотношения можно установить и для растяжения связей. Подставляя в (4.48) выражение для вариации резонансных интегралов при изменении межъядерных расстояний:

$$\delta\beta^{R_m L_m}_{\mu\nu} = \gamma^{R_m L_m}_{\mu\nu} \delta r_{R_m L_m}, \tag{4.51}$$

(здесь $\gamma_{\mu\nu}^{R_m L_m}$ – производные резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}^{R_m L_m}$ по межъядерным расстояниям в ДСК), для смешанных вторых производных получаем:

$$\begin{gathered}\frac{\partial^2 \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial \vec{\omega}_b \partial r_{R_m L_m}} = -\gamma_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m} \vec{v}_m^{R_m} - \gamma_{\sigma\zeta}^{R_m L_m} (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) \vec{v}_m^{R_m} + \\ + \gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{R_m} s_m^{L_m} \vec{e}_{R_m L_m} + \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m} s_m^{R_m} (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) + \\ + (\gamma_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}) s_m^{R_m} (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) \vec{e}_{L_m R_m}, \\ \frac{\partial^2 \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial \vec{\omega}_l \partial r_{R_m L_m}} = -\gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m} \vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} - \\ - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m} \vec{v}_m^{L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} - \\ - (\gamma_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}) (\vec{v}_m^{L_m}, \vec{e}_{R_m L_m}) \vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m}.\end{gathered} \tag{4.52}$$

Для метана эти выражения упрощаются до:

$$\frac{\partial^2 \beta_{r_m l_m}^{R_m L_m}}{\partial \vec{\omega}_b \partial r_{R_m L_m}} = -\frac{1}{2} \left(\sqrt{3} \gamma_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} - \gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} \right) \vec{e}_{R_m L_m}. \tag{4.53}$$

Для данной связи ее удлиннение изменяет вектор углов псевдовращения на малый вектор $\delta\vec{\omega}_b$ коллинеарный вектору связи $\vec{e}_{R_m L_m}$ при условии, что ГО и связь сами коллинеарны. Умножая смешанные вторые производные на обратные матрицы (4.20) вычисленные для молекулы CH_4 мы получим отклик формы гибридизационного тетераэдра на удлиннение m-той связи:

$$\delta\vec{\omega}_b = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\gamma_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} \vec{v}_m^{R_m} - \gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{R_m} \vec{e}_{R_m L_m}}{\sqrt{3} \beta_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} + \beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m}} \delta r_{R_m L_m}. \tag{4.54}$$

Из решения обратной задачи молекулярной колебательной спектроскопии известно о наличии недиагональных взаимодействий "связь-связь" в разложении потенциальной функции [273]. Вопрос о присутствии или отсутствии соответствующих слагаемых в эмпирических схемах ММ решается на основе принадлежности к "школе" [276]. Однако, этот вопрос может быть решен чисто теоретически. Положительная константа взаимодействия растяжений двух C-H связей в метане может быть записана как:

$$K_{\text{off}} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_{CH_m} \partial r_{CH_{m'}}} = \frac{1}{2\sqrt{3}} P^{rl} \frac{(\sqrt{3} \gamma_{\sigma\sigma}^{CH} - \gamma_{\zeta\sigma}^{CH})^2}{\sqrt{3} \beta_{\sigma\sigma}^{CH} + \beta_{\zeta\sigma}^{CH}} \tag{4.55}$$

Таблица 4.1: ДММ/АПСЛГ оценки параметров силовых полей стандартной ММ в сопоставлении с их значениями для ряда известных параметризаций.

r_0^{CH} Å	K_{CH} mdyn/Å	K_{HCH} (HCH) mdyn/deg
FA: 1.069	8.30	0.509
$\mathrm{TA_{symm}}$: 1.078	7.77	
$\mathrm{TA_{pert}}$: 1.096	7.17	
	K_{off}	
	$\mathrm{TA_{symm}}$: 0.120	
	Exp:	
[9]: 1.113	[9]: 4.5 ÷ 4.7	[283]: 0.549
[283]: 1.105	[273]: 5.31	[284]: 0.508
[284]: 1.090	[285]: 7.90	[273]: 0.493

Численная оценка K_{off}, приведенная в Табл. 4.1, показывает, что вкладом в диагональную силовую константу K_{CH}, возникающим за счет деформации гибридизационного тетраэдра при растяжении связи и имеющим порядок K_{off}, можно пренебречь, так как он составляет лишь несколько процентов от величины K_{CH}. В случае же самой внедиагональной константы K_{off} деформация гибридизационного тетраэдра является единственой причиной ее появления.

При помощи аналогичных выкладок можно получить и выражение для недиагональной константы взаимодействия между растяжением связи и искажением валентного угла при этом же атоме.

Пирамидализационный потенциал $\mathbf{sp^3}$ атома азота. В предыдущих разделах мы сделали ряд шагов с тем, чтобы преодолеть разрыв между приближенным квантовомеханическим описанием молекулярной электронной структуры и представлением ППЭ органической моле-

кулы в виде суммы классических слагаемых подобных силовым полям ММ. Наше рассмотрение ограничивалось нахождением соответствующих соотношений для атомов углерода, поскольку они занимают особое положение по причине независимости соответствующих одноцентровых энергий метода АПСЛГ от гибридизации. В данном разделе мы представим независимые теоретические оценки параметров ММ силовых полей азотсодержащих соединений с особым акцентом на происхождение пирамидализационного потенциала.

В случае sp^2 атома углерода (с тремя заместителями) идеальная геометрия является плоской и отклонения от нее приводят к повышению энергии, которое описывается специальным силовым полем (4.36). В случае атома азота наличие НП приводит к тому, что минимум энергии достигается при пирамидальном расположении заместителей при нем, так что зависящий от δ вклад в потенциальную энергию не может иметь вид (4.36). Ранее мы установили вид зависящей от гибридизации атома азота части энергии модельной молекулы аммиака (4.22), (4.23). Полученные формулы явно (как это и должно быть в рамках ДММ конструкции) включали зависимость от формы гибридизационного тетраэдра атома азота. Теперь мы исключим эту явную зависимость от ПЭС и получим выражение, интерполирующее соответствующее силовое поле (пирамидализационный потенциал), как функцию одного лишь угла пирамидализации δ. Определим значение угла пирамидализации δ оптимального для данного значения угла псевдовращения ω_{sz}. Это легко сделать, вычислив производную резонансной энергии по δ, поскольку вклад в энергию от НП от δ явно не зависит. Это приводит к интерполяционному соотношению:

$$\sin\omega_{sz} = \sqrt{2}\tan\delta. \tag{4.56}$$

(На самом деле нужно в соответствии с приближением Борна-Оппенгеймера находить ω_{sz} оптимальное для данного δ). Подстановка (4.56) в

выражения (4.22), (4.23) приводит к искомой интерполяционной формуле пирамидализационного потенциала:

$$2\left(U_s - U_p\right)\tan^2\delta + \left(\tfrac{3}{2}C_2 + C_3 + 2C_5\right)\tan^2\delta - C_3\tan^4\delta - \\ -4\sqrt{3}P^{rl}\left[\beta_{\sigma\sigma}^{R_m L_m}\sqrt{1-2\tan^2\delta} + \sqrt{2}\beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m}\sin\delta\tan\delta + \sqrt{2}\beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m}\cos\delta\right]. \tag{4.57}$$

Можно видеть, что ДММ анализ молекулярной энергии недвусмысленно указывает на существование пирамидализационного потенциала нетривиального вида для атома азота с тремя заместителями. Этот потенциал не имеет ничего общего с кулоновским отталкиванием электронов на связях, а является результатом квантовомеханического условия ортогональности ГО.

Обсуждение.

В настоящей главе мы предложили семейство механистических моделей ППЭ органических молекул, содержащих атомы углерода, водорода и азота. Эти модели основаны на приближенном (АПСЛГ) описании электронной структуры и энергии органических молекул. Общая квалификация их как "Дедуктивной Молекулярной Механики" основана на том, что каждый из элементов предложенной нами механистической картины имеет четко определенный прообраз в квантовомеханическом (хотя бы и полуэмпирическом) описании электронной структуры молекул, и для всех параметров механистической модели имеется явное теоретическое выражение.

ДММ можно рассматривать и как модель промежуточную между квантовомеханической картиной электронной структуры молекул и стандартной механистической моделью известной как ММ. С точки зрения стандартной ММ ДММ содержит избыточные переменные, описывающие детали электронной структуры. Их исключение в рамках приближения линейного отклика приводит к оценкам для параметров

стандартной ММ. Численные оценки, приведенные в Табл. 4.1, вполне удовлетворительны. С другой стороны ДММ может рассматриваться как безытерационная версия приближения АПСЛГ, в которй часть ПЭС либо фиксируется, а другая часть определяется по теории возмущений или по теории линейного отклика. Расхождения между энергиями, рассчитанными в исходном приближении APSLG-MINDO/3, и его безытерационной формой обычно не превышают нескольких десятых ккал/моль [342] в достаточно широком интервале геометрических параметров.

В контексте конструкции, представленной настоящей главе, интересно обсудить соотношение с предшествующими теориями и объяснить с одной стороны общие позиции, а с другой – различия, являющиеся причиной успеха по сравнению с предшественниками. В этих двух отношениях как исходная должна быть отмечена фундаментальная теория Коулсона [266]. Многие аспекты нашего рассмотрения имеют определенные параллели в его знаменитой книге. Однако, из-за недостаточной гибкости использованной там для описания связей волновой функции (VB) многие важные соотношения не могли быть установлены в рамках последовательного вывода и были известны лишь как результат численного моделирования. Полуэмпирический анализ аддитивных приближений (включая ММ), выполненный на основе приближения ВКВЛО в работе [252], неявно использует волновую функцию АПСЛГ (3.1), которая использовалась еще в работе [286]. Однако, в подходе, основаном на приближении ВКВЛО недостаточно хорошо определены ГО. Одновременно имеющиеся в литературе попытки квантовомеханического обоснования аддитивности делают акцент на трансферабельности параметров эффективного гамильтониана (фокиана), которая на самом деле не имеет места. Но она и не требуется для построения желательного нам описания, поскольку оказывается,

что ключевые для нашего подхода элементы матриц плотности трансферабельны с высокой точностью вне зависимости от матричных элементов гамильтониана. В тоже время оценки трансферабельности матричных элементов плотности в [252] не проводились. Это, собственно, и не позволило авторам [252] продвинуться дальше утверждения, что электрон-электронные вклады зависят как от длин связей, так и от валентных углов (что в действительности не имеет отношения к делу). Они сосредоточились на выяснении происхождения торсионных (4.34) и несвязывающих (4.35) вкладов в энергию ММ. Хотя эти вклады в энергию и важны для общей конструкции приближения ММ, информация о них не дает ответа на более принципиальный вопрос о происхождении и трансферабельности главных силовых полей ММ – валентного и деформационного (4.32), (4.33). Более того, рассуждения в работе [252] проводятся в *предположении* о трансферабельности *локализованных МО*, которая, как мы видели, также не имеет места.

Анализ приближения АПСЛГ, проведенный нами, показал, что трансферабельность амплитуд геминалей (или соответствующих связевых ПЭС) выполняется с очень высокой точностью (в важном случае спинового порядка связи – до второго порядка по малому параметру). Почти идеальная трансферабельность порядков связей контрастирует с поведением формы и ориентации ГО. Последние оказываются чувствительными к деталям, например, геометрии в противоположность предположениям работы [252].

Наиболее существенная характеристика предложенных в настоящей работе построений, отличающая их от других известных в данной области [243] и использовавшихся ранее для анализа аддитивных схем [252] – это последовательное и строгое следование вариационным процедурам, основанным на минимизации полной энергии молекул, для определения как амплитуд геминалей, так и строго локаль-

ных ГО. Последовательная трактовка гибридизации с точки зрения вариационного принципа для энергии позволила определить форму и ориентацию ГО на общих основаниях с другими ПЭС и развить для определяющих их параметров теорию линейного отклика.

Возможность построить теорию линейного отклика для ГО позволяет выполнить дальнейшие шаги по исключению соответствующих ПЭС из ДММ и перейти к формулам, выражающим силовые поля стандартной ММ в терминах базового КХ описания электронной структуры. Таким образом устанавливается связь между ним и ММ моделированием ППЭ сложных молекулярных систем. Напротив, для ГО, полученных на основании любого *a posteriori* критерия, несмотря на то, что последние могут быть близки численно к вариационным оценкам, невозможно обосновать процедуру подстройки, поскольку неизвестна соответствующая теория линейного отклика, которая возможна только для вариационных ГО. Также в базисе ГО, отличных от вариационных, могут не иметь места оценки точности трансферабельности матричных элементов плотности.

Квантовохимическая теория стереохимии, имеющаяся в литературе, основана на использовании диаграмм Уолша [285, 287] для описания зависимости энергий МО рассматриваемой системы от геометрии. Качественно выводы, получаемые на основе диаграмм Уолша для форм малых молекул, совпадают с выводами нашей теории, а описание эффектов замещения сводится к построению соответствующих теорий возмущения МО [277, 288]. Проблема с подходом, основанным на диаграммах Уолша, возникает из-за нетрансферабельности МО как таковых. Понятно, что стереохимия атома углерода в молекуле пропана такая же (с точностью до слабого возмущения) как и в молекуле метана. Но МО пропана вовсе не близки к МО метана. Если пытаться формулировать проблему в терминах орбиталей, сим-

метризованных относительно группы тетраэдра и локализованных на атомах углерода, то окажется, что последние являются суперпозициями нескольких МО пропана, а в высших гомологах ситуация и вовсе станет необозримой. Таким образом, теория диаграмм Уолша использует предположение о существовании локальных симметризованных МО, но не опирается ни на какую (а тем более вариационную) процедуру их определения. По этой причине нет возможности использовать ее как основу для конструирования механистической, но обоснованной квантовохимически, последовательной модели в стереохимии.

В настоящей главе мы провели детальный анализ энергии органических молекул в приближении АПСЛГ и соответствующих этому приближению ПЭС (элементов матриц плотности и параметров, определяющих гибридизацию). Этот анализ позволил

- получить оценки точности для трансферабельности матричных элементов плотности. и показать, что порядки связи трансферабельны с точностью до второго порядка по малому параметру;

- построить механистическую модель энергии молекулярной системы, как функции переменных, определяющих форму и ориентацию систем ГО, и геометрии молекулы – дедуктивную молекулярную механику (ДММ), использующую в качестве конструктивных элементов гибридизационные тетраэдры и взаимодействия между ними;

- получить на основе теории линейного отклика для форм гибридизационных тетраэдров объяснение известных из теории ОЭПВО правил, описывающих зависимость деталей молекулярной геометрии от электрон-доноргого или электрон-акцепторного замещения или наличия электронных НП;

- получить независимые КХ оценки параметров силовых полей стандартной ММ, находящиеся в удовлетворительном согласии с эмпирическими величинами этих параметров, известными в литературе, исключив при помощи теории линейного отклика параметры электронной структуры, присущие ДММ.

Глава 5. Приближение АПСЛГ и гибридные методы.

В настоящей главе мы применим результаты 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 определенными таким образом 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 (3.12) и (3.14) - (3.17). Далее мы предположим, что (ii) волновая функция основного состояния M-системы $\Phi_0^M(q)$ (1.8) имеет вид АПСЛГ (3.1). Тогда можно считать, что MM 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 MM. Это приводит к определенным концептуальным трудностям с учетом того, что стандартное MM описание не предполагает наличия каких бы то ни было ОЭС, и мы вновь оказываемся вынужденными нагружать информацию об электронной структуре (ОЭС) пограничных атомов на неприспособленное для этого понятие "атома молекулярной механики". Более продуктивным представляется подход, при котором в качестве меха-

нистческой 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. Поскольку 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, а для тех атомов, которые целиком лежат в M-системе, ГО определены условиями равновесия гибридизационных тетраэдров (4.15) или (4.19) – 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 (3.12) и (3.14) 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. Аналогично, участие ГО пограничного атома в КХ процедуре, применяемой для описания R-системы, приводит к тому, что электронные плотности на них перераспределяются. Из-за использования вариационного принципа для определения форм и ориентаций ГО пограничных атомов это приведет к отклонениям последних от затравочных значений в соответствии с формулами (4.27) и (4.28). Вследствие этого в M-системе возникнут

силы и моменты сил, действующие на ММ соседей пограничного атома, которые должны быть уравновешены за счет изменения геометрии М-системы. Мы получим явные выражения для этих сил и моментов сил.

Перечисленные выше задачи относятся к описанию зависимости затравочной части ЭГЭ R-системы и ППЭ М-системы от базиса ОЭС, используемого для описания каждой из них. В том случае, если все ГО пограничных атомов определены в описанном выше смысле сами подсистемы сложной системы полностью определены. После этого установленные в разделе 1.1 методы построения сшивки разноуровневых описаний – учета вкладов межподсистемного взаимодействия в ЭГЭ R-системы – будут применены к частному случаю, когда волновая функция М-системы выбрана в виде приближения АПСЛГ.

5.1 ДММ и ГО пограничных атомов в гибридных QM/MM методах.

В настоящем разделе мы рассмотрим выражения, описывающие форму ГО, центрированных на атомах, пограничных между R- и М-системами. Как указывалось выше, с ней связаны два типа эффектов, недостаточно учитываемых в стандартных QM/MM схемах: изменения параметров ЭГЭ R-системы при смещениях ММ атомов и воздействие изменений матричных элементов плотности на ГО пограничного атома на его ММ соседей.

5.1.1 Влияние КХ подсистемы на ММ подсистему.

Пограничный атом углерода.

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 ТА типа. Неисчезающие элементы двухэлектронных матриц плотности между подсистемами сводятся к произведениям соответствующих элементов одноэлектронных матриц плотности. В этих предположениях (дополнительно для определенности полагая, что $m = 1$ для ГО, относящейся к R-системе, и что пограничный атом является "правым" для связей, которые он образует в КХ области) возмущение одноцентровой энергии пограничного атома в соответствии с (4.26) примет вид:

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

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:

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

В силу вращательной инвариантности одноцентровых матричных элементов (3.12) моменты квазисил $\vec{K}_1'$, индуцированные малыми вариациями одноцентровых ПЭС, обращаются в нуль. Однако за счет вовлечения пограничного атома в перераспределение электронной плотности в КХ системе появляется коллинеарный самой ГО момент псевдосил (4.27).

В R-системе АО любых атомов могут иметь ненулевые недиагональные элементы одноэлектронной матрицы плотности – спиновые порядки связи $P_{r_1\mu}$ с ГО $|r_1\rangle$ пограничного атома. Соответствующий

вклад в энергию имеет вид:

$$E_{res} = -4 \sum_{A} \sum_{\mu} P_{r_1\mu} \beta^{R_1 A}_{r_1\mu}, \tag{5.3}$$

где $\beta^{R_1 A}_{r_1\mu}$ – резонансные интегралы между ГО $|r_1\rangle$ и АО (ОЭС) $|\mu\rangle$. В полуэмпирическом контексте базис АО в КХ области ограничен s- и p-орбиталями. Тогда резонансные интегралы в (5.3) в ДСК, определенной парой атомов $R_1 A$, принимают следующий вид:

$$\begin{gathered}
\beta^{R_1 A}_{r_1\sigma} = \beta^{R_1 A}_{\sigma\sigma} s_1^{R_1} + \beta^{R_1 A}_{\zeta\sigma} (\vec{v}_1^{R_1}, \vec{e}_{R_1 A}), \\
\beta^{R_1 A}_{r_1\zeta} = \beta^{R_1 A}_{\sigma\zeta} s_1^{R_1} + \beta^{R_1 A}_{\zeta\zeta} (\vec{v}_1^{R_1}, \vec{e}_{R_1 A}), \\
\beta^{R_1 A}_{r_1\xi} = \beta^{R_1 A}_{\pi\pi} (\vec{v}_1^{R_1}, \vec{e}^{\,\xi}_{R_1 A}),\ \beta^{R_1 A}_{r_1\upsilon} = \beta^{R_1 A}_{\pi\pi} v^{R_1}_{1\upsilon} = (\vec{v}_1^{R_1}, \vec{e}^{\,\upsilon}_{R_1 A}),
\end{gathered} \tag{5.4}$$

где $\vec{e}^{\,\xi}_{R_1 A}$, $\vec{e}^{\,\upsilon}_{R_1 A}$ и $\vec{e}_{R_1 A} = \vec{e}^{\,\zeta}_{R_1 A}$ суть орты ДСК. Условия равновесия для гибридизационного тетраэдра пограничного атома имеет вид (4.19), где следует учесть только вклады от ГО, принадлежащих М-системе. Используя оценку (4.43) для молекулы метана (где необходимо ограничить суммирование тремя связями из четырех), убеждаемся в том, что вклад этих связей в момент квазисил равен нулю. Напротив, вклад их резонансной энергии в момент псевдосил составляет постоянную величину:

$$2 \left(\beta_{\sigma\sigma} - \beta_{\zeta\sigma} / \sqrt{3} \right) \sum_{m=2}^{4} \vec{v}_m^{R_1}.$$

В силу условий ортонормировки ГО атома углерода сумма векторных частей ГО равна $-\vec{v}_1^{R_1}$. Комбинируя это выражение и выражения (4.8) для вариаций ГО при малых квази- и псевдовращениях мы получаем явные выражения для моментов квази- и псевдосил на пограничном атоме:

$$\begin{gathered}
\vec{N}'_{res} = 2 \sum_{A} \{ (P_{r_1\sigma} \beta^{R_1 A}_{\sigma\sigma} + P_{r_1\zeta} \beta^{R_1 A}_{\sigma\zeta}) \vec{v}_1^{R_1} - \\
- (P_{r_1\sigma} \beta^{R_1 A}_{\zeta\sigma} + P_{r_1\zeta} \beta^{R_1 A}_{\zeta\zeta}) s_1^{R_1} \vec{e}_{R_1 A} - \\
- \beta^{R_1 A}_{\pi\pi} s_1^{R_1} (P_{r_1\xi} \vec{e}^{\,\xi}_{R_1 A} + P_{r_1\upsilon} \vec{e}^{\,\upsilon}_{R_1 A}) \} + 2 \left(\beta_{\zeta\sigma} / \sqrt{3} - \beta_{\sigma\sigma} \right) \vec{v}_1^{R_1}, \\
\vec{K}'_{res} = 4 \sum_{A} \{ (P_{r_1\sigma} \beta^{R_1 A}_{\zeta\sigma} + P_{r_1\zeta} \beta^{R_1 A}_{\zeta\zeta}) \vec{e}_{R_1 A} + \\
+ \beta^{R_1 A}_{\pi\pi} (P_{r_1\xi} \vec{e}^{\,\xi}_{R_1 A} + P_{r_1\upsilon} \vec{e}^{\,\upsilon}_{R_1 A}) \} \times \vec{v}_1^{R_1},
\end{gathered} \tag{5.5}$$

Полные моменты квази- и псевдосил суть:

$$\begin{aligned} \vec{N}' &= \vec{N}'_1 + \vec{N}'_{res}, \\ \vec{K}' &= \vec{K}'_{res}, \end{aligned} \tag{5.6}$$

Их появление в системе за счет перераспределения электронной плотности должно быть скомпенсировано соответствующими поворотом и деформацией гибридизационного тетраэдра. В приближении линейного отклика необходимые для достижения нового положения равновесия малые углы псевдо- и квазивращений гибридизационного тетраэдра пограничного атома R_1 имеют вид:

$$\begin{aligned} \delta\vec{\omega}_b &= -\frac{\vec{N}'}{4P^{rl}\mathcal{G}_{bb}} \\ \delta\vec{\omega}_l &= -\frac{\vec{K}'}{4P^{rl}\mathcal{G}_{ll}}, \end{aligned} \tag{5.7}$$

где матрицы $\mathcal{G}_{ll}$ и $\mathcal{G}_{bb}$ определены соотношениями (4.16) и (4.20), соответственно. Этим задается новое равновесное положение гибридизационных тетраэдров, описывающих М-систему в приближении ДММ.

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 (5.7) 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 (5.7) к углам на матрицу $(\nabla_{\vec{\omega}}\nabla_{\vec{\varphi}_m}E)^{\dagger}$ (4.49), 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

$$\begin{aligned} \vec{t}_{bm} = -\mathcal{G}_{bb}^{-1}\{&\beta_{\sigma\zeta}^{R_mL_m}(\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{v}_m^{L_m})(\vec{v}_m^{R_m},\vec{N}')- \\ -s_m^{R_m}[&\beta_{\zeta\sigma}^{R_mL_m}s_m^{L_m}+(\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m}-\beta_{\pi\pi}^{R_mL_m})v_{m\zeta}^{L_m}]\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{N}'- \\ -(&\beta_{\zeta\zeta}^{R_mL_m}-\beta_{\pi\pi}^{R_mL_m})s_m^{R_m}(\vec{e}_{R_mL_m}\times\vec{v}_m^{L_m})(\vec{e}_{R_mL_m},\vec{N}')\} \end{aligned} \tag{5.8}$$

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:

$$\begin{gathered}\vec{t}_{lm} = -\mathcal{G}_{ll}^{-1}\{\beta_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m}(\vec{v}_m^{R_m} \otimes \vec{e}_{R_m L_m} - v_{m\zeta}^{R_m}\mathcal{I}) + \\ +(\beta_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \beta_{\pi\pi}^{R_m L_m})[v_{m\zeta}^{L_m}(\vec{v}_m^{R_m} \otimes \vec{e}_{R_m L_m} - v_{m\zeta}^{R_m}\mathcal{I}) + \\ +(\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{L_m}) \otimes (\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m})]\}\vec{K}'\end{gathered} \tag{5.9}$$

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

По тому же механизму появление дополнительных одно- и двухэлектронные плотности на пограничном атоме приводит к появлению дополнительных сил, действующих на его соседей, расположенных в М-системе. Их можно найти, если оценки поправок к углам квази- и псевдовращения (5.7) умножить на матрицу смешанных вторых производных $\left(\nabla_{\vec{\omega}}\nabla_{r_{L_m R_m}} E\right)^{\dagger}$ (4.52). Эти силы направлены вдоль векторов $\vec{e}_{R_m L_m}$, а их величины суть:

$$\begin{gathered}f_{bm} = \mathcal{G}_{bb}^{-1}(\{-\gamma_{\sigma\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m}\vec{v}_m^{R_m} - \\ -\gamma_{\sigma\zeta}^{R_m L_m} v_{m\zeta}^{L_m}\vec{v}_m^{R_m} + \gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{R_m} s_m^{L_m}\vec{e}_{R_m L_m} + \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m} s_m^{R_m}\vec{v}_m^{L_m} + \\ +(\gamma_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}) s_m^{R_m} v_{m\zeta}^{L_m}\vec{e}_{L_m R_m}\}, \vec{N}')\end{gathered} \tag{5.10}$$

для той, что имеет источником изменение формы; и

$$\begin{gathered}f_{lm} = \mathcal{G}_{ll}^{-1}(\{-\gamma_{\zeta\sigma}^{R_m L_m} s_m^{L_m}\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} - \\ -\gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}\vec{v}_m^{L_m} \times \vec{v}_m^{R_m} - (\gamma_{\zeta\zeta}^{R_m L_m} - \gamma_{\pi\pi}^{R_m L_m}) v_{m\zeta}^{L_m}\vec{e}_{R_m L_m} \times \vec{v}_m^{R_m}\}, \vec{K}').\end{gathered} \tag{5.11}$$

для той, что имеет источником изменение ориентации ГО.

Таким образом, влияние R-системы (описываемой методами КХ) 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:

$$\begin{aligned} f_{bm} &= [-2.225\delta P + 0.465\delta\Gamma]\frac{\text{эВ}}{\mathring{A}}; \\ \vec{t}_{bm} &= [2.891\delta P - 0.604\delta\Gamma]\frac{\vec{e}_m \times \vec{e}_1}{|\vec{e}_m \times \vec{e}_1|}\frac{\text{эВ}}{\text{рад}}. \end{aligned} \tag{5.12}$$

Их можно счесть достаточно небольшими поправками, однако следует иметь в виду, что эти выражения не учитывают изменения дальнодействующей части кулоновского взаимодействия подсистем за счет перераспределения заряда в КХ системе, которое должно быть учтено отдельно.

5.1.2 Влияние ММ подсистемы на КХ подсистему.

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 (4.54) эти деформации, возникающие в ММ подсистеме, вызывают изменения углов псевдовращений. Они в свою очередь приводят к изменениям как одноцентровых параметров ГО (3.12) 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:

$$\begin{aligned} \delta U_1^r &= 2(U_s - U_p)s_1^{R_1}(\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}_1^{R_1}), \\ \delta\left(r_1 r_1 \mid r_1 r_1\right)^{R_1} &= 2\left(C_2 s_1^{R_1} + 2C_3(s_1^{R_1})^3\right)(\delta\vec{\omega}_b, \vec{v}_1^{R_1}). \end{aligned} \tag{5.13}$$

Перенормировку резонансных интегралов с интересующей нас ГО легче всего выписать в ДСК для каждого атома A в R-системе:

$$\begin{aligned}
\delta\beta^{R_1A}_{r_1\sigma} &= \beta^{R_1A}_{\sigma\sigma}\delta^{(1)}s^{R_1}_1 + \beta^{R_1A}_{\zeta\sigma}\delta^{(1)}v^{R_1}_{1\zeta},\\
\delta\beta^{R_1A}_{r_1\zeta} &= \beta^{R_1A}_{\sigma\zeta}\delta^{(1)}s^{R_1}_1 + \beta^{R_1A}_{\zeta\zeta}\delta^{(1)}v^{R_1}_{1\zeta},\\
\delta\beta^{R_1A}_{r_1\xi} &= \beta^{R_1A}_{\pi\pi}\delta^{(1)}v^{R_1}_{1\xi},\\
\delta\beta^{R_1A}_{r_1\upsilon} &= \beta^{R_1A}_{\pi\pi}\delta^{(1)}v^{R_1}_{1\upsilon}.
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Используя соотношения (4.8), (4.20), (4.21), (4.49), (4.50) и (4.53), устанавливающие свзяь между изменениями геометрии молекулы и вариациями формы гибридизационного тетраэдра, получаем численные оценки влияния изменения геометрии M-системы на матричные элементы ЭГЭ R-системы по ОЭС пограничного атома углерода. Удлинение MM связи CH пограничного атома углерода дает:

$$\frac{\partial U_1}{\partial r_2} = -1.162\frac{\text{эВ}}{\text{Å}};\ \frac{\partial(t_1t_1|t_1t_1)}{\partial r_2} = 0.537\frac{\text{эВ}}{\text{Å}}, \tag{5.15}$$

а изменение валентного угла HCH между двумя MM связями CH пограничного атома углерода даст:

$$\frac{\partial U_1}{\partial \chi_{23}} = 0.755\frac{\text{эВ}}{\text{рад}};\ \frac{\partial(t_1t_1|t_1t_1)}{\partial \chi_{23}} = -0.349\frac{\text{эВ}}{\text{рад}}. \tag{5.16}$$

В принципе эти оценки указывают на достаточно слабую зависимость матричных элементов ЭГЭ от геометрии M-системы.

5.2 Эффективный гамильтониан электронов реакционного центра при АПСЛГ описании среды.

В предыдущем разделе мы в рамках теории линейного отклика для ГО пограничных атомов получили выражения, описывающие изменение их формы и ориентации вследствие перераспределения электронной плотности в R-системе и изменения геометрии M-системы. Тем самым ОЭС пограничных атомов, а значит и сами R- и M-системы оказываются полностью определенными. В базисе этих ОЭС легко получить

затравочную часть ЭГЭ R-системы. В настоящем разделе мы рассмотрим результаты наших работ [321,345], в которых был получен явный вид вкладов взаимодействия подсистем в эффективный гамильтониан электронов реакционного центра (ЭГЭ РЦ) (1.17) и в ППЭ сложной $R \oplus M$-системы при дополнительном условии, что волновая функция M-системы имеет вид АПСЛГ (3.1).

Процедура перенормировки гамильтониана R-системы для случая, когда M-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 (1.20), (1.25) и (1.31) раздела 1.1 с волновой функцией M-системы взятой в приближении АПСЛГ. Это означает, что одноэлектронные плотности, одночастичная функция Грина и поляризационный пропагатор M-системы должны быть вычислены для функции АПСЛГ.

Вклад эффективных зарядов M-системы в ЭГЭ РЦ. В силу структуры функции АПСЛГ одночастичная матрица плотности M-системы распадается в сумму вкладов отдельных геминалей. Кроме того в приближении ZDO вклады дают только диагональные средние $\langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}'\rangle\rangle_M = \delta_{mm'}\langle\langle \mathsf{m}^+\mathsf{m}\rangle\rangle_M$, когда ГО $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ центрированы на одном и том же атоме, причем средние однозначно определены амплитудами геминалей (3.2). 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):

$$\sum_{A\in R}\sum_{r\in A\cap R}\sum_{\sigma}\mathsf{r}^+_\sigma\mathsf{r}_\sigma\sum_{B\neq A}\gamma_{AB}Q^M_B, \tag{5.17}$$

где Q^M_B вычислены по формуле (3.19). Взаимодействие электронов на ОЭС различных подсистем, центрированных на одном и том же (по-

граничном) атоме A, дает следующий вклад в ЭГЭ R-системы:

$$\sum_{r\in A\cap R}\sum_{\sigma}\mathsf{r}^{+}_{\sigma}\mathsf{r}_{\sigma}\sum_{t_m\in A\cap M}P^{tt}_{m}g^{A}_{pt_m}, \tag{5.18}$$

где P^{tt}_m определено соотношением (3.18). Эти два выражения составляют вклад (1.20) эффективных зарядов M-системы, описанной приближением АПСЛГ, в ЭГЭ R-системы. При переходе к ДММ описанию M-системы следует заменить заряды и плотности в выражениях (5.17) и (5.18) либо трансферабельными значениями по формулам (4.4), либо оценками (4.5), 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 1.2 не возникает.

Вклад виртуальных переносов электронов между подсистемами в ЭГЭ РЦ. Рассмотрим вклад в эффективный гамильтониан от оператора V^{rr} (1.25). 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 3.4 (3.32). Если в качестве ОЭС, связанных с геминалями, использовать связевые орбитали (3.32) – натуральные орбитали для функции приближения АПСЛГ (а не ГО), – то одноэлектронные функции Грина в этом представлении будут диагональны:

$$\begin{aligned}
G^{(ret)}_{bb}(k,\epsilon) &= \frac{U^2_k}{\epsilon - I_{kb} - i\delta}\\
G^{(ret)}_{aa}(k,\epsilon) &= \frac{V^2_k}{\epsilon - I_{ka} - i\delta}\\
G^{(adv)}_{bb}(k,\epsilon) &= \frac{V^2_k}{\epsilon - A_{kb} + i\delta}\\
G^{(adv)}_{aa}(k,\epsilon) &= \frac{U^2_k}{\epsilon - A_{ka} + i\delta}
\end{aligned} \tag{5.19}$$

Их необходимо подставить в выражение (1.25). Величины потенциала ионизации и сродства к электрону связей M-системы, входящие в определения функций Грина, явно выписаны в наших работах [345]. Получающееся в результате одноэлектронное слагаемое аналогично ковалентному вкладу (2.32) 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. Детальный вид этого вклада был исследован в работе [345].

Оценки поляризуемости в приближении АПСЛГ. Рассмотрим теперь оценки поляризационного пропагатора M-системы. Он необходим прежде всего для оценки влияния перераспределения зарядов в R-системе на их распределение в M-системе и учета перенормировки (1.31) кулоновского взаимодействия зарядов R-системы. В силу АПСЛГ структуры волновой функции электронов среды он имеет вклады двух типов: (1) отвечающие возбужденным состояниям отдельных геминалей, и, (2) отвечающие возбужденным состояниям с переносом одного электрона между геминалями. В рамках приближения ZDO в базисе ГО только вклады первого типа дают вклад в ответ. Они отличны от нуля только для пары ГО, принадлежащих одной геминали. Возбужденные состояния, дающие вклад в пропагатор, представляют собой синглетные возбуждения геминали. Для каждой $|g_k\rangle$ существует два синглетных возбужденных состояния с амплитудами $(u_k^{(i)},\ w_k^{(i)},\ v_k^{(i)},\ i=1,2)$ и энергиями возбуждения $\epsilon_k^{(i)}$ и одно триплетное состояние. Вклады в поляризационный пропагатор от каждого из этих состояний можно получить вычисляя матричные элементы от операторов числа частиц на ГО между основным состоянием геминали и ее возбужденными со-

стояниями. Они имеют вид:

$$\begin{aligned}\langle 0 \left| g_k^{(i)} \mathsf{l}_{k\sigma}^{+} \mathsf{l}_{k\sigma} g_k^{+} \right| 0 \rangle &= (u_k u_k^{(i)} + w_k w_k^{(i)}) \\ \langle 0 \left| g_k^{(i)} \mathsf{r}_{k\sigma}^{+} \mathsf{r}_{k\sigma} g_k^{+} \right| 0 \rangle &= (w_k w_k^{(i)} + v_k v_k^{(i)}),\end{aligned} \tag{5.20}$$

а вклады в поляризационный пропагатор оказываются равными

$$\begin{gathered}(u_k u_k^{(i)} + w_k w_k^{(i)})^2 (\omega - \epsilon_k^{(i)})^{-1}, \\ (u_k u_k^{(i)} + w_k w_k^{(i)})(w_k w_k^{(i)} + v_k v_k^{(i)})(\omega - \epsilon_k^{(i)})^{-1}, \\ (w_k w_k^{(i)} + v_k v_k^{(i)})^2 (\omega - \epsilon_k^{(i)})^{-1},\end{gathered}$$

соответственно, для элементов пропагатора Π_{rrrr}, Π_{llrr} и Π_{llll}. В силу условий ортогональности геминалей (3.3):

$$u_k u_k^{(i)} + 2 w_k w_k^{(i)} + v_k v_k^{(i)} = 0$$

имеет место соотношение:

$$u_k u_k^{(i)} + w_k w_k^{(i)} = -\left(w_k w_k^{(i)} + v_k v_k^{(i)} \right),$$

что приводит к следующему виду 2×2 матриц вкладов от каждого возбужденного состояния (i) k-той геминали в поляризационный пропагатор:

$$\begin{pmatrix} \Pi_{llll}^{k(i)} & -\sqrt{\Pi_{llll}^{k(i)} \Pi_{rrrr}^{k(i)}} \\ -\sqrt{\Pi_{llll}^{k(i)} \Pi_{rrrr}^{k(i)}} & \Pi_{rrrr}^{k(i)} \end{pmatrix}.$$

Вклады в поляризационный пропагатор трансферабельны и могут быть оценены либо на основании расчетов, либо параметризованы независимо, например, по данным о связевых поляризуемостях [289]. Для этого заметим, что в случае симметричной связи вклад в поляризационный пропагатор дает лишь возбуждение в ее антисимметричное полностью ионное состояние. Энергия этого возбуждения имеет вид:

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

где все величины определены в главе 4. Кроме того, 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 [290]:

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

Известному из эксперимента значению поляризуемости C-C связи (1.9 $\mathring{\mathrm{A}}^3$) отвечает оценка энергии возбуждения связи в 12.07 эВ. Расчет методом APSLG-MINDO/3 дает оценку 11.4 эВ. Такое согласие является вполне разумным [290].

Если приблизить двухцентровые интегралы γ_{AB} их значениями, вычисленными для центра связи, с поправками, линейными по межатомным векторам:

$$\gamma_{BT_m} = e[V(\mathbf{R}_B^{(m)}) + t_m\frac{1}{2}(\nabla V(\mathbf{R}_B^{(m)})\mathbf{R}_{R_mL_m})], \mathbf{R}_B^{(m)} = \frac{1}{2}(\mathbf{R}_{R_m}+\mathbf{R}_{L_m}) - \mathbf{R}_B, \tag{5.21}$$

где $V(\mathbf{R}_B^{(m)})$ – эффективный потенциал, индуцированный единичным зарядом на атоме B в центре связи m, соответствующий полуэмпирическому выражению для интеграла кулоновского взаимодействия γ_{BR_m}. Подставляя это выражение, получаем для вклада (1.31):

$$-\sum_{BB'\in R} Q_B^R Q_{B'}^R \sum_{m\in M}(\nabla V(R_{B'}^{(m)})\left|\mathcal{A}^{(m)}(0)\right|\nabla V(R_B^{(m)})). \tag{5.22}$$

Таким образом, все компоненты, необходимые для оценки ЭГЭ R-системы в присутствии M-системы, описанной в приближении АПСЛГ, получены явно.

Чтобы оценить порядок величины ожидаемых при переходе от гамильтониана свободной R-системы к ее эффективному гамильтониану эффектов, 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 [291]. Наши расчеты [345] 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 [14] 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 [254]. 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 [14] 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. Положительный знак поправки противоречит физической картине экранирования электронных взаимодействий в π-системе за счет флуктуаций поляризации в σ-системе.

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.

В данной главе мы конкретизировали общую теорию эффективного гамильтониана электронов реакционного центра в присутствии относительно инертного окружения (среды), развитую в главе 1, предположив, что электронная структура последнего описана волновой функцией приближения АПСЛГ. С использованием этого приближения

- получены явные выражения, описывающие форму ГО, центрированных на пограничных атомах – принадлежащих одновременно РЦ и среде – и тем самым определить вид ОЭС, порождающих R- и M-системы;
- получены выражения и численные оценки влияния деформации молекулярной геометрии инертной среды, описываемой при помощи методов ММ, на матричные элементы ЭГЭ РЦ;
- получены выражения и численные оценки влияния изменения электронной плотности на ГО пограничного атома на инертную среду;
- получены явные выражения для вкладов взаимодействия с инертным окружением, чья электронная структура описана приближением АПСЛГ, в ЭГЭ РЦ.
- получены выражения этих вкладов через связевые инкременты, которые могут быть параметризованы по экспериментальным данным.

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

Методы анализа электронной структуры и моделирования ППЭ, описанные выше (главы 2, 3), продемонстрировали свою эффективность. Основой успеха было использование адекватного каждой из задач способа разделения электронных переменных. Эти методы, однако, не могут 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 вместе эти орбитали образуют реакционный центр (РЦ ККПМ). Понятно, что превращение координированных молекул реагентов в координированные продукты является ключевым элементом для любого каталитического превращения и, что при наличии эффективного метода моделирования ППЭ ККПМ процесс подбора катализаторов значительно упростился бы. Вместе с тем, имеющиеся методы КХ (и разумеется ММ) не в состоянии эффективно описывать ППЭ в столь сложных ситуациях.

Анализ связи между электронной структурой катализаторов и реагентов, с одной стороны, и ППЭ перегруппировок координированных реагентов в координированные продукты, с другой, был предметом на-

ших исследований в работах [318–320, 346–350]. Их результат состоит в том, что на ряде примеров удалось сформулировать правила выбора общего вида пробной волновой функции для электронов в РЦ ККПМ. Как и в ранее рассмотренных примерах, оказалось, что построение адекватных моделей связи электронной структуры с ППЭ возможен только при эффективном учете корреляций электронов. Применение разных (не хартри-фоковских) типов пробных волновых функций для анализа электронной структуры РЦ ККПМ позволило объяснить некоторые наблюдаемые экспериментаторами корреляции между различными физическими (спектральными) свойствами КПМ и их каталитической активностью в ряде процессов. Между тем, результаты работ [318–320, 346–350] не могут быть непосредственно использованы для систематического моделирования ППЭ ККПМ. Для того чтобы сделать возможным применение результатов этих исследований нами в работе [351] были получены явные выражения, и построен ЭГЭ РЦ ККПМ. Созданное нами в работе [351] программное обеспечение позволяет проводить систематический анализ электронной структуры ККПМ с учетом корреляции электронов и расчеты ППЭ внутрисферных перегруппировок координированных катализатором реагентов в координированные катализатором продукты: ключевой стадии любого каталитического процесса.

6.1 Феноменологическая квантовохимическая теория внутрисферных перегруппировок координированных лигандов.

Проблема теоретического описания каталитической активности далека от своего полного разрешения. Ее очевидная сложность не позволяет надеяться на то, что чисто расчетные методы КХ окажутся способ-

ны в обозримом будущем описать каталитическую активность и/или объяснить ее связь с другими свойствами молекул. Поэтому представляется интересным рассмотреть феномен катализа с помощью качественных теоретических методов, т.е. как квантовомеханическую проблему. Этот подход не претендует на детальный расчет всех связанных с катализом величин, но помогает привлечь разнородные экспериментальные факты к его анализу. Он позволяет объяснить случаи корреляции активности катализаторов с другими физическими свойствами.

В самом общем виде задачу о каталитическом действии КПМ можно сформулировать как задачу сравнения двух ППЭ, а именно ППЭ перегруппировки свободных реагентов в свободные продукты с ППЭ аналогичной перегруппировки, происходящей с реагентами, находящимися в составе КК. Формально две ППЭ – свободных реагентов/продуктов и КК нельзя сравнивать, поскольку наборы ядерных координат не совпадают. Между тем, разумно предположить, что координаты ядер катализатора не сильно изменяются в процессе перегруппировки координированных реагентов в координированные продукты в отличие от координат ядер самих реагентов/продуктов. Мы пренебрежем изменением координат ядер катализатора по сравнению с изменением координат ядер реагентов и будем рассматривать ППЭ как функцию одних только этих координат, считая координаты катализатора замороженными в некоторой подходящей конфигурации.

С учетом сделанного замечания обе ППЭ становятся функциями одного и того же набора координат ядер, и ППЭ КК можно рассматривать как результат модификации ППЭ свободных реагентов/продуктов вследствие их взаимодействия с катализатором. При таком ограничении деформации ППЭ реагентов/продуктов можно (как мы и собираемся сделать) связать со свойствами свободного катализатора.

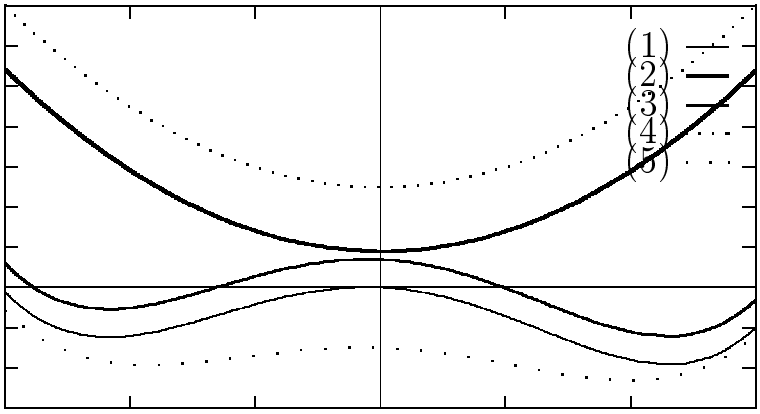


Рис. 6.1: Энергетические профили перегруппировки свободных реагентов в свободные продукты в различных электронных состояниях (1, 2) показаны вместе с энергетическими профилями базисных состояний каталитического комплекса (3, 4) и их суперпозицией, соответствующей основному состоянию каталитического комплекса (5).

Рассмотрим реакцию

$$R \to P$$

превращения реагентов R в продукты P. ППЭ этого превращения $E_0^R(q)$ дается выражением:

$$E_0^R(q) = \langle \Psi_0^R(q) \, | H_R(q) | \, \Psi_0^R(q) \rangle, \tag{6.1}$$

где $\Psi_0^R(q)$ – волновая функция основного состояния электронов реагентов/продуктов, $H_R(q)$ – гамильтониан реагентов, q – полный набор координат ядер реагентов/продуктов. На ППЭ основного состояния свободных молекул долина реагентов (R) и долина продуктов (P) разделены высоким энергетическим барьером. Энергетический профиль такой реакции вдоль любого пути, соединяющего эти долины имеет вид подобный изображеному на Рис. 6.1.

Механизм реакции с участием молекулы катализатора C можно

предельно упрощенно представить как [292]:

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

Нас интересует стадия перегруппировки промежуточного комплекса катализатора с реагентами CR в комплекс катализатора с продуктами CP. 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.

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

$$\Phi_i^R(q) \wedge \Phi_k^C, \tag{6.4}$$

где $\Phi_i^R(q)$ и Φ_k^C – это волновые функции i-того собственного состояния электронов реагентов/продуктов и k-того собственного состояния электронов катализатора. Энергии этих состояний суть:

$$\begin{gathered} E_{ik}(q) = \langle \Phi_i^R(q) \wedge \Phi_k^C \left| H_R(q) + H_C \right| \Phi_i^R(q) \wedge \Phi_k^C \rangle = \\ = E_i^R(q) + E_k^C \\ E_i^R(q) = \langle \Phi_i^R(q) \left| H_R(q) \right| \Phi_i^R(q) \rangle; E_k^C = \langle \Phi_k^C \left| H_C \right| \Phi_k^C \rangle \end{gathered} \tag{6.5}$$

Форма любого терма $E_{ik}(q)$ для данного i повторяют форму i-того терма свободных реагентов/продуктов: они лишь сдвинуты на величину энергии k-того состояния свободного катализатора E_k^C. Так кривая 3

на Рис. 6.1 повторяет форму терма основного состояния реагентов (кривая 1) и имеет барьер такой же высоты. Среди возбужденных (или ионизированных) состояний реагентов могут найтись и такие, у которых энергетический барьер, разделяющий долины реагентов и продуктов, невысок или вовсе отсутствует – кривая 2 на Рис. 6.1. Их сдвиг на величину энергии возбуждения катализатора в соответствии с (6.5) приводит к базисному состоянию КК, представленному вместе с другими на Рис. 6.1 (кривая 4). Базисные состояния (6.4) можно классифицировать на реакционноспособные и нереакционноспособные в соответствии с формами энергетических профилей (ЭП) вдоль путей перегруппировки R в P. Те состояния, у которых на любом пути имеется высокий энергетичекий барьер – нереакционноспособные; те, у которых есть путь с низким барьером или вообще без барьера – реакционноспособные. С точки эрения теории каталитической активности интересна ситуация, когда основное состояние реагентов нереакционноспособно по отношению к рассматриваемой перегруппировке.

Включение взаимодействия ($H^{\rm int}(q) \neq 0$) приводит к тому, что состояния (6.4) не являются больше собственными состояниями КК. Однако, его основное состояние всегда может быть представлено как линейная комбинация этих базисных состояний:

$$\begin{aligned} \Psi_0(q) &= \sum_{i,k} A^0_{ik}(q) \Phi^R_i(q) \wedge \Phi^C_k \\ \sum_{i,k} A^0_{ik}(q)^2 &= 1, i, k = 0, 1, 2, \ldots \end{aligned} \tag{6.6}$$

Подставляя $\Psi_0(q)$ (6.6) в выражение для ППЭ КК (6.2) и принимая во внимание, что $\Phi^R_i(q)$ и Φ^C_k – собственные состояния операторов $H_R(q)$ и H_C, соответственно, так что только оператор взаимодействия $H^{\rm int}(q)$ может смешать состояния-произведения с $i, k \neq i', k'$, мы получаем

аналитическое выражение для ППЭ КК:

$$E_0(q) = \sum_{i,k} \left(A^0_{ik}(q)\right)^2 \left(E^R_i(q) + E^C_k\right) + \\ + \sum_{i,k} \sum_{i',k'} A^0_{ik}(q) A^0_{i',k'} \langle \Phi^R_i(q) \wedge \Phi^C_k \left| H^{\text{int}}(q) \right| \Phi^R_{i'}(q) \wedge \Phi^C_{k'} \rangle \tag{6.7}$$

Формула (6.7) удобна для анализа качественных характеристик ППЭ КК. Любое сечение ППЭ основного (нереакционноспособного) состояния реагентов вдоль пути в пространстве координат ядер, соединяющего область координированных реагентов с областью координированных продуктов, имеет высокий барьер. Для истинного пути реакции высота барьера на энергетическом профиле минимальна (и равна энергии активации), но для наших дальнейших рассуждений этого не требуется. Если существуют (возбужденные или ионизированные) реакционноспособные состояния реагентов, то на соответствующих ППЭ барьеры, разделяющие реагенты и продукты, либо невысоки, либо вовсе отсутствуют. В этом случае существует путь, соединяющий долины координировнных реагентов и продуктов и имеющий относительно низкий барьер. Картина энергетических профилей вдоль этих путей соответствует тому, что изображено на Рис. 6.1 (кривая 2). Вдоль него энергетический профиль нереакционноспособного состояния по прежнему имеет барьер, но комбинация (6.7) энергетических профилей возбужденных (ионизированных) состояний реагентов с энергетическим профилем основного состояния приведет к тому, что результирующий энергетический профиль для основного состояния КК будет иметь более низкий барьер, чем барьер на энергетическом профиле нереакционноспособного состояния вдоль того же пути.

Таким образом энергетический барьер на пути, соединяющем координированные реагенты и продукты, может оказаться ниже, чем барьер на том же пути для свободных реагентов (ср. кривые 3 и 5 на Рис. 6.1). Мы можем сформулировать условия, когда понижение имеет место, и указать факторы, способствующие этому. Прежде всего, *a priori*

нельзя гарантировать наличие реакционноспособных (безбарьерных) возбужденных (ионизированных) термов реагентов/продуктов. Если их нет, то и катализировать данный процесс невозможно. Но верно и обратное: если некоторое превращение, неосуществимое (или трудноосуществимое) в основном состоянии свободных реагентов, удалось провести каталитически, это неизбежно свидетельствует о том, что существуют какие-то реакционноспособные электронные состояния реагентов, которые и были скомбинированы с их нереакционноспособным основным состоянием в соответствии с (6.7).

Амплитуды $A^0_{ik}(q)$ различных базисных состояний (6.4) в разложении (6.6) волновой функции основного состояния комплекса можно оценить приближенно:

$$A^0_{ik}(q) \propto \frac{\langle \Phi^R_i(q) \wedge \Phi^C_k \left| H^{\rm int} \right| \Phi^R_0(q) \wedge \Phi^C_0 \rangle}{\left(E^R_i(q) - E^R_0(q)\right) + \left(E^C_k - E^C_0\right) + \left(\langle H^{\rm int} \rangle_{ik} - \langle H^{\rm int} \rangle_{00}\right)} \qquad (6.8)$$

Чем больше по абсолютной величине амплитуды реакционноспособных состояний, тем сильнее снижается барьер. Для того, чтобы модификация ППЭ (снижение барьера) происходила в принципе необходимо, чтобы стоящий в числителе (6.8) матричный элемент взаимодействия между нереакционноспособным базисным состоянием $\Phi^R_0(q) \wedge \Phi^C_0$ КК и реакционноспособным возбужденным состоянием $\Phi^R_i(q) \wedge \Phi^C_k$ был не равен нулю. Это условие порождает симметрийные правила отбора, подробно рассмотренные в наших работах [318–320, 346–350] и ниже.

Знаменатель выражения (6.8) включает энергию возбуждения реагентов: $\Delta E^R_i(q) = (E^R_i(q) - E^R_0(q))$ и катализатора: $\Delta E^C_k = (E^C_k - E^C_0)$, и разность диагональных матричных элементов оператора взаимодействия между катализаторм и реагентами в состояниях $\Phi^R_0(q) \wedge \Phi^C_0$ и $\Phi^R_i(q) \wedge \Phi^C_k$. Легко видеть, что если энергия i-того реакционноспособного состояния реагентов $\Delta E^R_i(q)$ велика, то амплитуды $A^0_{ik}(q)$ малы. Незначительной будет и деформация ППЭ (для отсутствия катали-

тического эффекта не имеет значения, отсутствуют ли реакционноспособные состояния реагентов в принципе или их энергия слишком высока).

Второе слагаемое в знаменателе – энергия возбуждения катализатора. В случае, когда другие факторы не исключают существенного смешивания реакционноспособного и нереакционноспособного базисных состояний по формуле (6.6), именно энергия возбуждения катализатора ΔE_k^C в k-тое состояние (для которого матричный элемент в числителе достаточно велик) контролирует вес реакционноспособного базисного состояния $\Phi_i^R(q) \wedge \Phi_k^C$ в основном состоянии комплекса (6.6). Чем ниже эта энергия, тем больше при прочих равных условиях вес реакционноспособного состояния, и тем выше активность катализатора. Это соответствие позволяет объяснить корреляции между различными физическими свойствами катализаторов и их активностью или, напротив, вести поиск катализаторов на более рациональной основе. Хотя о таких корреляциях часто сообщают в экспериментальных работах по катализу, причины их появления, как правило, не обсуждаются, и вся картина остается довольно загадочной. В рамках нашего подхода совершенно очевидно, что любое физическое свойство, имеющее отношение к энергии возбуждения ΔE_k^C, должно коррелировать и с каталитической активностью. Это может быть g-фактор, химический сдвиг, положение полос в спектре поглощения и т.д.

В настоящем разделе ППЭ КК описана в терминах ППЭ электронных состоянииий свободных реагентов и энергий электронных состояниий свободного катализатора. Приближенные волновые функции, используемые для описания РЦ КК должны иметь правильное асимптотическое поведение при выключении взаимодействия (т.е. при образовании и распаде КК). Это формально обеспечено использованием функций-произведений (6.4) в качестве базисных при конструирова-

нии волновой функции электронов КК (6.6).

Для качественного рассмотрения каталитической активности в рамках феноменологического подхода нет необходимости рассчитывать ППЭ всех состояний реагентов и энергии всех состояний катализатора. Информацию о ППЭ возбужденных состояний реагентов можно получить из анализа фотохимических экспериментов, а о состояниях катализатора – из различных спектроскопических методов. Модельную ППЭ КК можно получить, если использовать эти данные как исходные для анализа по предложенной схеме. Примеры такого анализа приведены ниже.

Обсудим связи предложенного подхода с некоторыми представлениями квантовой теории катализа, имеющимися в литературе. В работах [293, 294] (см. также монографию [295] и ссылки в ней) была предложена вибронная теория катализа (активации), основанная на описании электронной структуры КК в приближении ССП. К ней в полной мере относятся сделанные ранее замечания относительно его непригодности для описания электронной структуры КПМ и в частности ККПМ. Однако, только в этом приближении вибронные и силовые константы молекул реагентов можно представить как суммы соответствующих орбитальных констант, умноженных на заселенности орбиталей. Изменения орбитальных заселенностей реагентов в результате их взаимодействия с катализатором приводят к смягчению колебательных мод координированных молекул и – косвенно – к снижению активационного барьера перегруппировки реагентов в продукты. По смыслу теории [293–295] изменения заселенностей должны были бы определяться из расчета КК, однако, как из-за особенностей приближения ССП, переоценивающего такие изменения, так и из-за неоднозначности определения МО реагентов в составе комплекса, эти ключевые параметры остаются неопределенными. Это привело к то-

му, что при дальнейшем развитии теории [295] заселенности орбиталей – единственные входившие в нее характеристики электронной структуры – были исключены, а ожидаемые изменения энергии активации были выражены через наблюдаемые изменения геометрии и колебательных частот координированной молекулы реагента. Таким образом вибронная теория отказывается от попытки установить связь между независимо оцениваемой электронной структурой катализатора и его активностью, что, по нашему мнению, должно быть конечной целью квантовой теории катализа (если можно получить комплекс и измерить сдвиги частот и изменения геометрии, то ничто не мешает измерить и барьер внутрисферной перегруппировки).

Другим важным обстоятельством, порождающим определенные сомнения в обоснованности вибронного подхода к катализу, является использование приближения ССП также и при описании трансформирующихся лигандов. Приближение ССП заведомо не годится для описания химических превращений, сопровождающихся разрывом и образованием связей. Электронная структура молекулярной системы вблизи переходного состояния такой реакции не может быть представлена одним детерминантом (подробнее см. обсуждение в [318–320, 349] и ссылки там), поэтому параметризуемые в рамках вибронного подхода при помощи приближения ССП потенциальные кривые с минимумом, отвечающим реагентам, и барьером, отделяющим последние от продуктов, на самом деле невозможно получить в приближении ССП. Указанный дефект приближения ССП игнорируется при построении вибронной теории активации. В противоположность этому наш подход не требует использования приближения ССП для волновой функции реагентов. Если, однако, принять те приближения, которые используются при построении вибронной теории активации, то ее формулы можно получить из общего выражения (6.7).

6.2 Примеры анализа каталитической активности с использованием феноменологической теории внутрисферных перегруппировок.

В данном разделе мы примеры рассмотрим применения общих соображений феноменологической теории к конкретным каталитическим реакциям. Для этого мы воспользуемся двухуровневым приближением для волновой функции основного состояния (6.6) ККПМ:

$$\Psi_0(q) = \cos\varphi(q)\psi_g + \sin\varphi(q)\psi_e, \tag{6.9}$$

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 эти части 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 [318, 319]:

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

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:

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

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.

Кулоновское слагаемое содержит вклады отталкивания электронов в разных подсистемах, притяжения электронов к ядрам "чужой" подсистемы и отталкивания ядер разных подсистем. Соответствующий оператор можно записать как:

$$H^c = \sum_{i,j} g_{ij}(q)(\hat{n}_i - Z_i)(\hat{n}_j - Z_j), \tag{6.14}$$

где $\hat{n}_i$ и $\hat{n}_j$ – операторы чисел электронов, $g_{ij}(q)$ – интегралы кулоновского взаимодействия для i-того и j-того атомов в подсистемах, Z_i и Z_j – заряды их остовов. Чтобы упростить качественное рассмотрение, положим кулоновские интегралы g_{ij} равными одному и тому же значению g_{CR}, которое приближенно описывает взаимодействие между зарядами локализованными в двух подсистемах. Тогда кулоновский оператор (6.14) может быть записан как:

$$H^c = g_{CR}(\hat{N}_R - Z_R)(\hat{N}_C - Z_C), \tag{6.15}$$

что представляет собой просто взаимодействие полных зарядов подсистем.

6.2.1 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 свободном состоянии запрещено правилами Вудворда - Гофмана [296, 297], 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. В ее окрестности они могут быть аппроксимированы прямыми:

$$\epsilon_a = k_a(q - q^{\neq}), \epsilon_b = -k_b(q - q^{\neq}), \tag{6.16}$$

где k_a и k_b – положительны. Влияние всех остальных электронов и ядер моделируется гармоническим потенциалом

$$K(q - q_0)^2/2,$$

удерживающим систему от разбегания на бесконечные значения q.

Электронная структура системы вдоль пути реакции от реагента к продукту описывается стандартным 3×3 разложением КВ для волновой функции RS. В нем участвуют четыре слэтеровских детерминанта:

$$\mathsf{r}^+_{a\beta}\mathsf{r}^+_{a\alpha}\Phi_{core}, \mathsf{r}^+_{b\beta}\mathsf{r}^+_{b\alpha}\Phi_{core}, \mathsf{r}^+_{b\alpha}\mathsf{r}^+_{a\beta}\Phi_{core}, \mathsf{r}^+_{b\beta}\mathsf{r}^+_{a\alpha}\Phi_{core},$$

где

$$\Phi_{core} = \prod_c \mathsf{r}^+_{c\beta}\mathsf{r}^+_{c\alpha}\left|0\right\rangle,$$

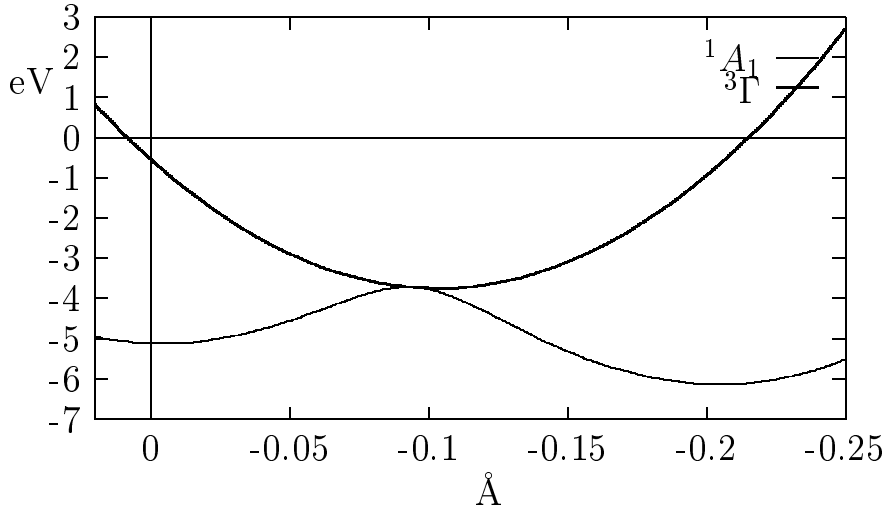


Рис. 6.2: Энергетические профили перегруппировки свободных реагентов в свободные продукты в различных электронных состояниях.

а индекс c нумерует заполненные орбитали молекулярного остова реагента.

Энергетические профили (ЭП) основного и низшего возбужденного состояний имеют простой явный вид:

$$\begin{aligned} E_R(q) &= (k_a - k_b)(q - q^{\neq}) + \gamma/4 + K(q - q_0)^2/2 - \\ &\quad - \sqrt{(k_a + k_b)^2(q - q^{\neq})^2 + \gamma^2/16} \\ E'_R(q) &= (k_a - k_b)(q - q^{\neq}) + K(q - q_0)^2/2. \end{aligned} \tag{6.17}$$

Качественная картина термов RS приведена на Рис. 6.2.

В рамках принятых оценок 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 позволя-

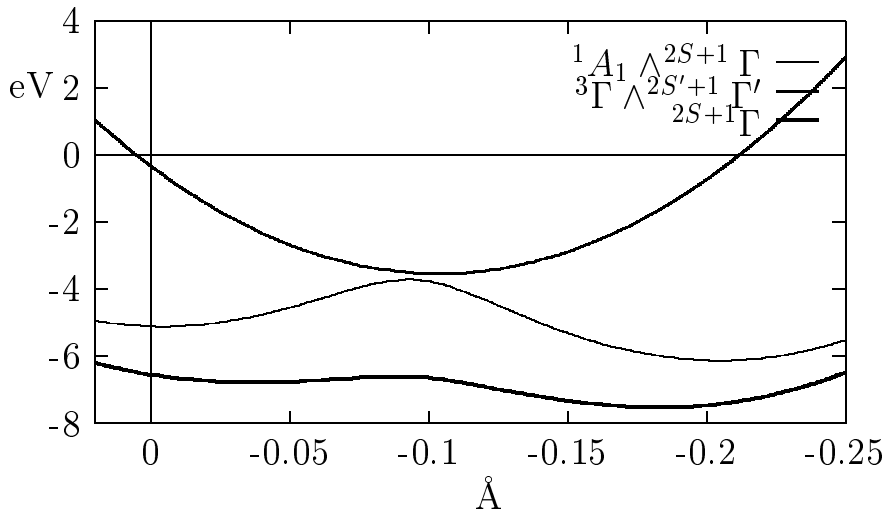


Рис. 6.3: Энергетические профили базисных состояний каталитического комплекса и их суперпозиция соответствующая основному состоянию каталитического комплекса.

ет пренебречь состоянием $^1\Gamma'$ так как оно всегда лежит на несколько электронвольт выше по энергии, чем триплетный терм той же точечной симметрии.

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

$$\psi_g = |\Gamma_C \gamma S_C \sigma\rangle \wedge \left|^1 A_1\right\rangle \tag{6.18}$$

Для ψ_e имеем:

$$\psi_e = \sum_{\gamma_C} \sum_{\sigma_C, \sigma_R} (\Gamma_C \gamma \mid \Gamma'_C \gamma_C, \Gamma')(S_C \sigma \mid S'_C \sigma_C, 1\sigma_R) \, |\Gamma'_C \gamma_C S'_C \sigma_C\rangle \wedge |\Gamma' 1 \sigma_R\rangle \tag{6.19}$$

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 удовлетворяющих правилам отбора состояний ${}^{2S'_C+1}\Gamma'_C$ подсистемы CS должно быть выбрано такое, чтобы его энергия была по возможности ниже с тем, чтобы уменьшить вклад ΔE^C в энергетический знаменатель (6.8).

Подставляя в волновую функцию (6.9) ψ_g и ψ_e, определенные уравнениями (6.18), (6.19), заключаем, в соответствии с общими формулами, что матричный элемент взаимодействия $\langle \psi_g \left| H^{\text{int}} \right| \psi_e \rangle$ (6.13), (6.15) обращается в нуль. Причина вполне очевидна: функции (6.18), (6.19) имеют одинаковое распределение электронов между RS- и CS-подсистемами, а резонансный оператор H^r не может непосредственно смешивать конфигурации с одинаковым зарядовым распределением. С другой стороны, распределение электронов между RS и CS может и не изменяться в том случае, когда координированная молекула A *изомеризуется* в B, и в этом отношении выбор базисных состояний с постоянным числом электронов в RS и CS представляется разумным. Состояния с переносом электрона между подсистемами являются в данном случае лишь посредниками, обеспечивающими взаимодействие между гомеополярными конфигурациями ψ_g и ψ_e. 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 [318–320]) эффективным оператором взаимодействия H^{rr} по известной формуле левдиновского парционирования:

$$H^{rr} = PH^rQ(EQ - QH^0Q)^{-1}QH^rP, \tag{6.20}$$

где P есть проекционный оператор на подпространство, растянутое ба-

зисными 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 комбинациии ЭП нереакционноспособного основного состояния A (B) с ЭП их реакционноспособного возбужденного триплета, которое происходит под влиянием взаимодействия с CS. Графически это представлено на Рис. 6.3.

На величину параметра смешивания φ воздействуют многие факторы. Наиболее очевидно влияние энергетической щели:

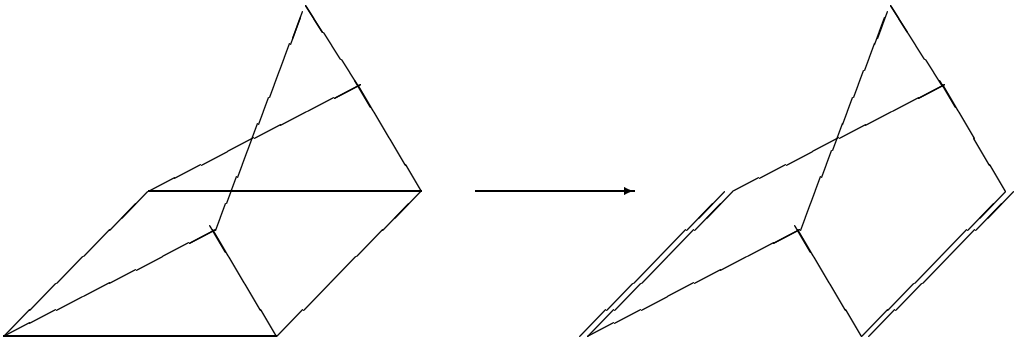
$$\Delta E^C = \langle \Gamma'_C S'_C \left| H^C \right| \Gamma'_C S'_C \rangle - \langle \Gamma_C S_C \mid H^C \mid \Gamma_C S_C \rangle$$

в катализаторе. 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.

Этот вывод может показаться не столь уж большим достижением, поскольку возможности КПМ как многофункциональных катализаторов хорошо известны (см. [298–301] и многие другие источники). Однако, критически важным свойством КПМ в литературе считается их способность изменять степень окисления. Это, как мы покажем

ниже, действительно важно, но для реакций другого типа. В случае же реакций, запрещенных правилами Вудворда-Гофмана, существенным является наличие в спектре катализатора низколежащих состояний подходяшего спина и симметрии, определямых правилами отбора. Именно они обеспечивают комбинацию нереакционноспособного синглета и реакционноспособного триплета молекулы претерпевающего изомеризацию лиганда.

Приведенные выше теоретические выкладки находят подтверждение в экспериментальных данных [302] 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 [318–320], что каталитическая активность металлопорфиринов в этой реакции замечательным образом коррелирует с наличием низкоэнергетических возбужденных состояний d-оболочки подходящего полного спина и пространственной симметрии. В случае каталитически активных d^7 и d^6 комплексов Co^{2+}, Co^{3+} и Fe^{2+} необходимые состояния присутствуют, тогда как в случае неактивных d^5 комплексов Mn^{2+} и Fe^{3+} первое возбужденное состояние d-оболочки отделено от основного щелью примерно в 2 эВ (в случае Mn порфирина [303]). Эти данные позволяют утверждать,

что не степень окисления является адекватным параметром при обсуждении каталитической активности, а число d-электронов и величина эффективного поля, наведенного лигандами, которые вместе определяют вид спектра состояний d-оболочки. Это, по-видимому, объясняет случаи резкого контраста каталитической активности комплексов с одинаковыми лигандами, но с различными ионами металла, хотя бы и в одинаковых степенях окисления: хотя КХ параметры самих ионов при этом могут различаться лишь незначительно, спектр состояний d-оболочки может отличаться сильно, так как число d-электронов, а вместе с ним и спектр, меняются дискретно.

Анализ, представленный в настоящем разделе, также позволяет предложить алгоритм поиска реакционноспособных возбужденных состояний, которые необходимо примешать к нереакционнопособным основным. Оказывается, что элементарные правила Пирсона [285] гарантируют наличие реакционноспособных состояний для любой реакции, запрещенной правилами Вудворда-Гофмана в ее основном состоянии. Согласно этому правилу, любая реакция, запрещенная правилами Вудворда-Гофмана в основном состоянии, может протекать фотохимически. Реакционноспособное состояние, доступное в фотохимическом процессе, должно быть скомбинировано с с нереакционноспособным за счет взаимодействия с катализатором. Исходя из этих соображений, можно оправдать использование состояния $^3A_2$ квадрициклана/норборнадиена ($a_2 = b_1 \otimes b_2$) в качестве реакционноспособного сомножителя в (6.19).

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

ППЭ подавляющего большинства реакций между молекулами с замкнутыми оболочками контролируются перекрыванием и смешивани-

ем орбиталей реагентов [304–306]. Рассмотрим простую реакцию соединения:

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

Молекулы реагентов A и B (или молекула продукта A−B) образуют RS. ЭП реакции молекул с замкнутыми оболочками A и B можно промоделировать, следуя [304–306]. Согласно этим работам, барьер в реакции соединения возникает из-за обменного отталкивания заполненных МО 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:

$$\Phi_0^R(q) = \mathsf{b}_\beta^+ \mathsf{b}_\alpha^+ \mathsf{a}_\beta^+ \mathsf{a}_\alpha^+ \Phi_{core}, \tag{6.21}$$

где Φ_{core} – функция замороженного остова, а $\mathsf{c}_\sigma^+; c = a, b$ – операторы рождения электронов на орбиталях $|a\rangle$ и $|b\rangle$. ЭП RS имеет вид [306]:

$$E_R(q) = const + 2[(\epsilon_a + \epsilon_b) - 2k_{ab}]S_{ab}^2(q) \tag{6.22}$$

В расширенном методе Хюккеля [141] принимается $k_{ab} = 1.75(\epsilon_a + \epsilon_b)/2$, так что слагаемые в квадратной скобке (6.22) положительны ($\epsilon_a, \epsilon_b < 0$), а выражение для ЭП RS содержит слагаемое, возрастающее вдоль пути реакции присоединения из-за возрастания интеграла перекрывания $S_{ab}(q)$ при сближении A и B.

Реакционноспособным состоянием реагентов является их ионизированное состояние $S'_R = 1/2$ с электроном, удаленным с верхней орбитали $|b\rangle$. Легко оценить ЭП $E'_R(q)$ для реакционноспособного состояния $S'_R = 1/2$ RS с электроном, удаленным с верхней орбитали $|b\rangle$:

$$E'_R(q) = E_R(q) - \epsilon_b - \Delta\epsilon_{ba}(q), \tag{6.23}$$

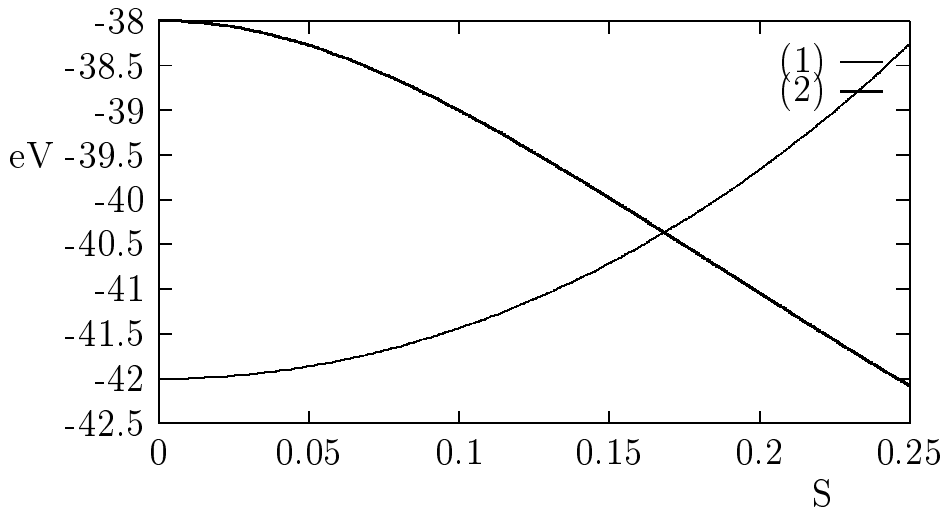


Рис. 6.4: Энергетические профили реакции соединения A + B → A-B в основном (1) и ионизированном (2) состояниях в координатах интеграл перекрывания - энергия.

где $\Delta\epsilon_{ba}(q)$ определено согласно [306]:

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

ЭП ионизированного состояния RS содержит большой по абсолютной величине отрицательный (стабилизирующий) вклад $-\Delta\epsilon_{ba}(q)$ который также пропорционален $S_{ab}^2(q)$. 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:

$$\Phi_0^C = \prod_c \mathsf{c}_\beta^+ \mathsf{c}_\alpha^+ \left|0\right\rangle, \tag{6.24}$$

где c_σ^+ суть операторы рождения электрона на 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:

$$\psi_g = \mathsf{b}_\beta^+ \mathsf{b}_\alpha^+ \mathsf{a}_\beta^+ \mathsf{a}_\alpha^+ \Phi_{core} \wedge \Phi_0^C \tag{6.25}$$

Синглетная функция ψ_e, отличающаяся от ψ_g переносом одного электрона с орбитали $\left|b\right\rangle$ RS на орбиталь $\left|v\right\rangle$, вакантную в основном состо-

нии CS Φ_0^C, имеет вид:

$$\psi_e = 2^{-1/2}(\mathsf{b}_\alpha^+\mathsf{v}_\beta^+ - \mathsf{b}_\beta^+\mathsf{v}_\alpha^+)\mathsf{a}_\beta^+\mathsf{a}_\alpha^+\Phi_{core} \wedge \Phi_0^C. \tag{6.26}$$

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

$$\begin{gathered} E(q) = E_R(q) + E_C + g_{CR}Q_CQ_R + \\ +\Delta E_{ge}\sin^2\varphi(q) + g\sin 2\varphi(q) \\ \tan 2\varphi(q) = \frac{2g}{\Delta E_{ge}},\ g = \langle\psi_g\,|H_r|\,\psi_e\rangle \\ Q_R = -(N_R - Z_R), Q_C = -(N_C - Z_M) \\ \Delta E_{ge} = -\epsilon_b - \Delta\epsilon_{ba} - A_C + g_{CR}(Q_C - Q_R - 1), \end{gathered} \tag{6.27}$$

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 (6.27) растет при сближении реагентов (увеличении S_{ab}), но существенно медленнее, чем это происходит для свободных молекул A и B. Окончательный вид ЭП представлен на Рис. 6.5.

Приведенные выше формулы позволяют объяснить роль и механизм действия комплексов металлов в ряде процессов присоединения, которые не имеют места для свободных реагентов, но протекают более или менее легко в металлорганическом варианте. Металлосодержащий фрагмент обеспечивает здесь, в соответствии с общей теорией, возможность комбинирования ионного и радикального состояний реагентов за счет квантовомеханической суперпозиции состояний, отличающихся распределением электронов между реагентами/продуктами и катализатором. Состояние, в котором электрон, по механизму обменного отталкивания мешающий присоединению, переносится на металлосодержащий фрагмент ККПМ, входит в разложение основного состояния ККПМ с заметной амплитудой, что суще-

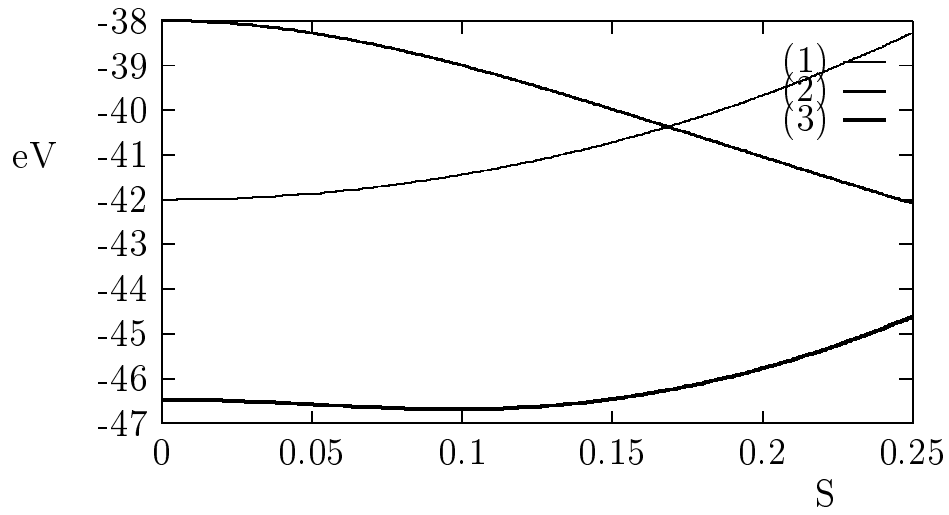


Рис. 6.5: Энергетические профили нереакционноспособного (1), реакционноспособного (2) базисных состояний КК и их суперпозиции (3) вдоль пути реакции соединений в координатах интеграл перекрывания - энергия.

ственно деформирует его ЭП по сравнению с ЭП свободных реагентов и делает реакцию возможной. Ситуация, таким образом, напоминает в определенном отношении случай кислотного катализа [307], где протонированная (электронно-дефицитная) форма реагента оказывается более реакционноспособной, чем исходный реагент. Имеется, однако, существенное различие: в случае кислотного катализа электронно-дефицитная форма действительно существует и при определенных условиях может быть химически охарактеризована, тогда как в нашем случае она присутствует только в квантовомеханическом смысле – как слагаемое в разложении волновой функции основного состояния – и не может быть детектирована как индивидуальная частица.

В работах [349, 350] 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 рассматри-

вать 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 [308]) 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 суперпозицией состояний ψ_e и ψ_g (6.26), (6.25).

Анализ реакции внедрения CO с использованием предложенной теории были проведен в наших работах [349, 350]. 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 (6.27), 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 [349, 350] мы провели сопоставление потенциалов ионизации НП для ряда арильных R^- и ацильных 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 между экспериментом и нашей теорией. Анионы с низкими потенциалами ионизации и комплексы со значительными величинами сродства к электрону благоприятствуют внедрению CO. Для ацильных анионов величины потенциалов ионизации НП существенно выше, чем для алкильных, что находится в согласии с почти полным отсутствием "двойного карбонилирования" (внедрения второй молекулы CO по связи M-C в $RCOML_n$) в эксперименте.

Имеется большое число других реакций, формально описываемых как внедрение электронно-избыточных (ненасыщенных) молекул, содержащих двойные и тройные связи, по σ-связям M-Nu, где частица Nu может быть связана по любому атому (более детальный обзор и ссылки представлены в [309]). Очевидно, что реакции такого рода маловероятны для свободных ненасыщенных молекул в том случае, если нуклеофил появляется как свободный анион Nu^-. (В химических терминах это была бы атака нуклеофила по электронно-избыточной молекуле). В тоже время для большого числа металлов, ненасыщенных молекул и σ-связанных нуклеофилов данная реакция протекает [309] и дает соответствующие продукты внедрения. Можно утверждать, что модификация реакционной способности анионов Nu^- по отношению к ненасыщенным молекулам может происходить благодаря виртуальному переносу электрона с НП Nu^- на вакантную орбиталь металлосодержащего фрагмента. В этом случае потенциал ионизации аниона Nu^- и сродство к электрону металлокомплексного фрагмента ML_n^+ контролируют внедрение ненасыщенных молекул по σ-связям M-Nu.

Мы не рассматриваем здесь другую возможность модификации реакционной способности при координации, а именно – активацию самого ненасыщенного соединения по отношению к нуклеофильной атаке [310, 311]. Этот случай также может быть рассмотрен в терминах комбинирования реакционноспособных (возбужденных/ионизированных)

состояний и основного состояния ненасыщенной молекулы неактивного по отношению к нуклеофильной атаке, в соответствии с (6.7).

6.3 Оценка ЭГЭ РЦ ККПМ и ЭП внутрисферной перегруппировки.

В предыдущем разделе были рассмотрены примеры применения феноменологической квантовой теории внутрисферных перегруппировок к исследованию проблем катализа, приведшие к определенному успеху. С формальной точки зрения, которой мы придерживались в остальных разделах данной диссертации, предложенный способ рассмотрения сводится к анализу ЭГЭ РЦ в достаточно сложной системе – ККПМ. Феноменологическая теория использует для этого волновые функции, вводимые *ad hoc* на основе качественных представлений о роли тех или иных электронных состояний реагентов в формировании ППЭ КК. Для того, чтобы иметь возможность проверить правильность выбора феноменологической волновой функции и превратить 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 независимая оценка величины деформации ППЭ свободных реагентов/продуктов при их координации катализатором, т.е. оценка каталитической активности последнего. Это было сделано в наших работах [351, 352], рассмотрению которых посвящен настоящий раздел.

Разбиение пространства ОЭС в ККПМ.

В соответствиии с общими рецептами главы 1 построение ЭГЭ РЦ должно начинаться с выделения подпространства, относящихся к нему одноэлектронных состояний (ОЭС). В теории внутрисферных перегруппировок КПМ мы сталкиваемся с достаточно сложной процедурой такого выбора. В методе ЭГ/КП (глава 2) использовалось разбиение пространства ОЭС на d-и l-системы, образованные, соответственно d-АО переходного металла и всеми остальными АО. Как уже было указано во введении к настоящей главе, такое разбиение не позволяет на необходимом уровне учесть качественные эффекты корреляции электронов, находящихся на тех орбиталях, чьи числа заполнения меняются в ходе внутрисферной перегруппировки реагентов в продукты. Поэтому нами был принят следующий алгоритм: (1) определить волновую функцию электронов l-системы, используя приближение ССП для эффективного гамильтониана H_l^{eff} (2.12), выделить среди КМО l-системы, те, чья заселенность меняется в ходе химической реакции. Эта (активная) часть l-системы играет роль подсистемы реагентов/продуктов (RS) феноменологической теории. Соответствующее подпространство ОЭС обозначим как r-подпространство. Для каждого процесса выбор МО (более общо – ОЭС), которые необходимо включить в r-подпространство, индивидуален. Логичным выбором в общем случае является включение в его состав граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) при наличии их пересечения в ходе реакции. Также в состав РЦ включается d-оболочка атома переходного металла. Она моделирует подсистему катализатора (CS) феноменологической теории. Таким образом, подпространство ОЭС, как и в случае метода ЭГ/КП, распределяется между РЦ и средой (R- и M-системами) на основе относительной важности эффектов корреляции электронов. Соответствующие подпространства ОЭС имеют вид: R $=d \oplus r$; M $=$

$l \ominus r$.

Эффективный гамильтониан РЦ ККПМ.

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:

$$H = H_{d\oplus r} + H_{l\ominus r} + H^c + H^R, \tag{6.28}$$

где первые два слагаемых представляют собой гамильтонианы электронов на ОЭС подпространств $d \oplus r$ 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:

$$H^{\text{eff}}_{d\oplus r} = H_{d\oplus r} + \left\langle\left\langle H^c + H^{RR}\right\rangle\right\rangle_{l\ominus r}, \tag{6.29}$$

чей виртуальный перенос между РЦ и "средой" учитывается слагаемым H^{RR} в соответствии с формулой (1.10).

Для построения ЭГЭ системы $d \oplus r$ используются МО системы $l \ominus r$, полученные при разбиениии гамильтониана КПМ в соответствии с рецептом главы 2, то есть в предположении об их независимости от корреляций внутри подпространства $d\oplus r$. ЭГЭ в $d\oplus r$-подпространстве можно рассматривать как расширение ЭГЭ d-оболочки метода ЭГ/КП на r-подпространство.

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). Детальный их вид таков:

$$H^{(1)}_{d\oplus r} = H^{(1)\text{at}}_{d\oplus r} + H^{(1)\text{ECF}}_{d\oplus r} + H^{(1)\text{res}}_{d\oplus r} + H^{(1)\text{int}}_{d\oplus r} + H^{(1)\text{dint}}_{d\oplus r},$$

где

$$H_{d\oplus r}^{(1)\mathrm{at}} = \left(U_{dd} + P_{ss}g_{sd} + \left\{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}\right\}\overline{g}_{pd}\right)\sum_{\mu\sigma}\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{d}_{\mu\sigma}$$

представляет собой внутриатомный вклад в энергию d-электронов атома переходного металла, а обозначение P_{aa} использовано для диагонального элемента одноэлектронной матрицы плотности $(l\ominus r)$-системы; вклад ЭКП, индуцированного окружением РЦ ККПМ, равен

$$H_{d\oplus r}^{(1)\mathrm{ECF}} =$$

$$\sum_{\sigma}\sum_{\mu,\nu\in d}\left[-\sum_{L}Q_{L}V_{\mu\nu}^{L} - \sum_{j\in l\ominus r}\beta_{\mu j}\beta_{\nu j}\left\{\frac{1-n_j}{\Delta E_{dj}} - \frac{n_j}{\Delta E_{jd}}\right\}\right]\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{d}_{\nu\sigma},$$

где Q_L – эффективный заряд на атоме L лиганда, создаваемый электронами $(l\ominus r)$-системы. Резонансное взаимодействие между d- и r-системами описывается оператором

$$H_{d\oplus r}^{(1)\mathrm{res}} = \sum_{\mu\in d,i\in r}\sum_{\sigma}\beta_{\mu i}\left(\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{r}_{i\sigma} + h.c.\right),$$

где $h.c.$ обозначает эрмитово сопряжение. Оператор

$$H_{d\oplus r}^{(1)\mathrm{int}} = \sum_{i\in r}\sum_{\sigma}\left(\varepsilon_i - \sum_{j\in r}n_j\left(2J_{ij} - K_{ij}\right)\right)\mathsf{r}_{i\sigma}^{+}\mathsf{r}_{i\sigma},$$

описывает энергию электронов на l-МО, отнесенных к r-системе. Здесь n_j – заселенность j-той МО r-системы, а J_{ij} и K_{ij} – кулоновский и обменный интегралы между r-МО i и j. Кулоновскому взаимодействию между r- и d-системами соответствуют вклады в эффективный гамильтониан

$$H_{d\oplus r}^{(1)\mathrm{dint}} = -n_d\sum_{i,j\in r}\sum_{\sigma}\left(dd \mid ij\right)\mathsf{r}_{i\sigma}^{+}\mathsf{r}_{j\sigma},$$

и

$$H_{d\oplus r}^{(2)} = H_{dd}^{(2)} + H_{dr}^{(2)} + H_{rr}^{(2)},$$

где

$$H_{dd}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu,\rho,\eta\in d}\sum_{\sigma\tau}\left(\mu\nu \mid \rho\eta\right)\mathsf{d}_{\rho\tau}^{+}\mathsf{d}_{\mu\sigma}^{+}\mathsf{d}_{\nu\sigma}\mathsf{d}_{\eta\tau},$$

$$H_{dr}^{(2)} = \sum_{\mu\in d;i,j\in r} \sum_{\sigma\tau} (dd \mid ij)\, \mathsf{d}^{+}_{\mu\sigma}\mathsf{d}_{\mu\sigma}\mathsf{r}^{+}_{i\tau}\mathsf{r}_{j\tau};$$

$$H_{rr}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l\in r} \sum_{\sigma\tau} (ij \mid kl)\, \mathsf{r}^{+}_{k\tau}\mathsf{r}^{+}_{i\sigma}\mathsf{r}_{j\sigma}\mathsf{r}_{l\tau},$$

и где использованы стандартные обозначения для двухэлектронных матричных элементов.

Поскольку число электронных переменных, описывающих РЦ, в нашем подходе остается относительно небольшим, нет необходимости вводить дальнейшие упрощения; даже имеющиеся вычислительные средства позволяют решать задачу полного КВ в ограниченном $(d \oplus r)$-пространстве [258]. 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 кристаллического 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). Эта реакция хорошо изучена теоретически и экспериментально [302, 312, 313] и может быть осуществлена каталитически в координационной сфере металлопорфиринов. Интерпретация полученных экспериментальных данных в литературе [302] проводилась в рамках теории Манго-Шахтшнейдера (МШ) [314]. Согласно теории МШ, присутствие катализатора позволяет избежать пересечения орбиталей разной симметрии в ходе внутрисферной перегруппировки за счет того, что при образовании ККПМ пара электронов с ВЗМО реагента перейдет на

вакантную орбиталь катализатора той же симметрии, и одновременного пара электронов с заполненной орбитали катализатора перейдет на НСМО реагента. Однако, применение этой теории приводит к противоречию с экспериментальными данными. Так, в работе [302] было показано, что теория МШ не может объяснить сравнительную каталитическую активности Co-тетрафенилпорфирина (Co-TPP) и Mn-фталоцианина (Mn-Pc) в рассматриваемой реакции. Основное состояние Co-TPP – дублет $^2A_{1g}$ с полностью заполненными орбиталями d_{xz} и d_{yz}, имеющими ту же симметрию, что и пересекающиеся МО реагента, и, следовательно, Co-ТФП не способен принимать на них электроны с ВЗМО реагента и потому, в соответствии с теорией МШ, не должен быть каталитически активен. В то же время, в Mn-Pc эти орбитали лишь однократно заполнены и, в принципе, способны участвовать в перераспределении электронов, что, согласно теории МШ, является условием проявления комплексом каталитической активности. Экспериментально же оказывается, что Co-TPP проявляет значительную активность, а Mn-Pc – нет.

Объяснение различий в активности указанных комплексов было предложено нами в работах [318–320] (см. также раздел 6.2.1). Основными предположениями работ [318–320] были: сохранение спектра электронных возбуждений свободного катализатора при наличии координированного реагента, применимость двухорбитальной модели реакции изомеризации и синглетное основное состояние для квадрициклана-норборнадиена вдоль всего пути перегруппировки. Каталитическая активность Co-TPP объяснялась существенным вкладом в основное ($^2A_1$) состояние КК реакционноспособной конфигурации, являющейся прямым произведением низолежащего квартета $^4A_{2g}$ (0.2 эВ) или $^4B_{2g}$ (0.3 эВ) Co-TPP и триплета $^3A_2$ квадрициклана/норборнадиена, то есть произведением возбужденных электронных состояний d-оболочки

катализатора и реагента. Примешивание такого состояния не может осуществиться за счет прямого взаимодействия с доминирующей конфигурацией, а происходит за счет взаимодействия каждой из них с состояниями с переносом одного электрона между d- и r-подпространствами. В работах [258, 351] мы исследовали адекватность этого механизма, используя разработанный нами вычислительный пакет Catal.

Для изометризации свободной молекулы мы получили, что в крайних точках пути реакции основное синглетное и низшее возбужденное триплетное состояния, полученные из двух орбиталей r-подпространства, разнесены по энергии примерно на 7 эВ, тогда как в области барьера реакции максимум терма $^1A_1$ даже слегка превышает минимум терма $^3A_2$. Расчеты [258] показали, что волновая функция ψ_g (6.18) представляет собой главный компонент основного состояния каталитического комплекса только при расстоянии $r_{\mathrm{Co-Ctr}} > 1.98$ Å. Для этого состояния на всем пути реакции суммарный вес конфигураций с переносом заряда оказывается менее 1%, а вес конфигурации ψ_e (6.19) оказывается меньше 0.5%. Подобные значения весов примесных конфигураций не могут привести и не приводят к существенному снижению барьера реакции (изменение по результатам нащего расчета менее 0.5 ккал/моль). Необходимо заметить, что и в той области расстояний, когда состояние (6.18) перестает быть основным (см. ниже), примесь к нему различных конфигураций с переносом заряда или с одновременными возбуждениями внутри катализатора и реагента остается малой. Поэтому картина, полученная в рамках феноменологического рассмотрения 6.2.1 должна быть уточнена.

Расчеты [258] показали, что при расстояниях $r_{\mathrm{Co-Ctr}} < 1.98$ Å происходит смена основного состояния КК за счет смены основного состояния d-оболочки. Приближение молекулы квадрициклана/норборнадиена к молекуле Co-TPP приводит к тому, что энергия ОЭС сим-

метрии e в d-оболочке повышается по отношению к энергии состояния a_1. По этой причине основным для CoTPP становится состояние ^2E_g ($\{a_1^2 b_2^2 e^3\}$), которое для случая свободного катализатора лежит выше основного состояния $^2A_1$ на 0.35 эВ. При понижении симметрии комплекса до C_{2v} (за счет координации реагента) оно расщепляется на состояния B_1 и B_2. Это качественно согласуется с возмжным каталитическим действием Co-TPP в реакции изомеризации. Конфигурация, образованная антисимметризованным произведением $^2B_1$ состояния d-оболочки с синглетной конфигурацией $^1A_1$ квадрициклана может смешиваться с конфигурацией, образованной из $^2B_2$ состояния d-оболочки и триплетной конфигурации $^3A_2$ квадрициклана. В случае норборнадиена ситуация такая же, но с переменой роли компонент B_1 и B_2 d-оболочки. Если бы симметрия комплекса действительно была C_{2v}, то барьер соответствовал бы пересечению термов $^2B_1$ и $^2B_2$.

В [258] процесс внутрисферной перегруппировки квадрициклана в норборнадиен промоделирован численно 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 $^3A_2$ квадрициклана/норборнадиена, (до 60%), что соответствует качественным представлениям феноменологической теории о роли реакционноспособно-

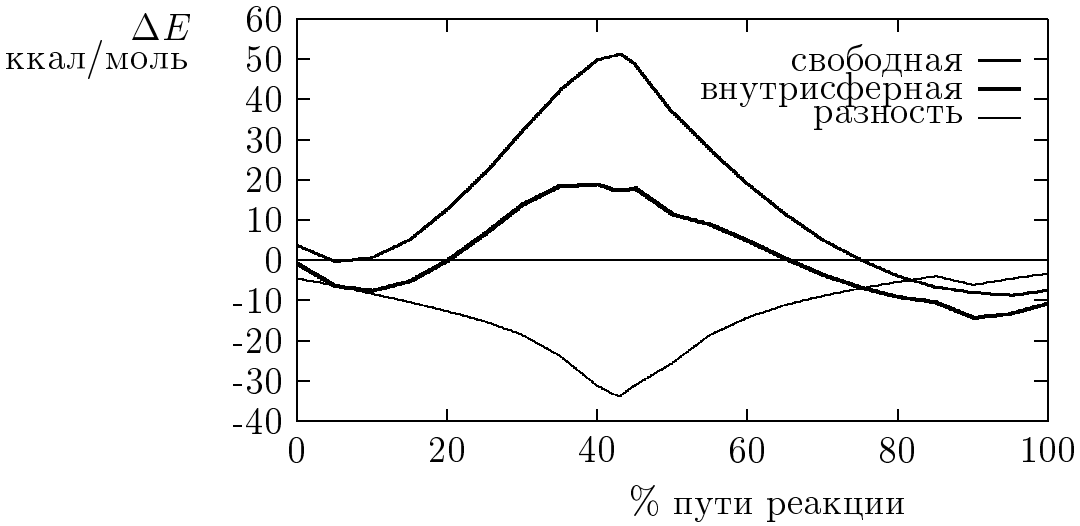


Рис. 6.6: Энергетические профили вдоль пути реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере Co-TPP. Верхняя кривая – ЭП перегруппировки свободного квадрициклана; средняя кривая – ЭП перегруппировки, полученная при расчете для $r_{\mathrm{Co-Ctr}}$=1.75 Å; нижняя – разность средней и верхней кривых.

го триплета в формировании основного состояния КК. Полученный ЭП внутрисферной перегруппировки приведен на Рис. 6.6 (средняя кривая). Нижняя кривая на этом рисунке отображает 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 (^4E_g) находится примерно на 2 эВ выше основного состояния. В таких условиях ни один из механизмов каталитической активности, имею-

щихся в феноменологической теории, 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 квадрициклана в норборнадиен от особенностей устройства спектра возбуждений их d-оболочки.

В настоящей главе мы применили методы предыдущих глав для рассмотрения одной из центральных проблем теоретической химии – проблемы катализа комплексами переходных металлов. В результате

- построена феноменологическая теория перегруппировки реагентов в продукты в координационной сфере каталитического комплекса;
- установлена связь каталитической активности КПМ со спектрами возбуждений их d-оболочек;
- развит метод и разработан пакет программн для расчета электронных состояний ККПМ, содержащих химически активные лиганды, явно учитывающий корреляцию электронов, как в d-оболочке, так и на орбиталях реагентов/продуктов, существенных для описания химического превращения;
- численно воспроизведено понижение активационного барьера реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен при координации кобальт(II) порфирином.

Выводы

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. 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.

3. Показано, что расчеты методом ЭГ/КП позволяют описывать спектры возбуждений d-оболочки с ошибкой меньшей 1000 см$^{-1}$. Во всех рассмотренных комплексах данный метод воспроизводит значение полного спина основного состояния и пространственную симметрию, известные из эксперимента.

4. Установлена 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.

5. Исследована электронная структура многоатомных кластеров оксидов переходных металлов. 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.

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

7. Методы семейства АПСЛГ 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.

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

9. 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.

10. Получены аналитические выражения, определяющие в приближении АПСЛГ форму и ориентацию ГО. Они использованы для построения семейства механистических моделей ППЭ органических молекул – дедуктивной молекулярной механики. Она отличается от стандартной ММ тем, что помимо переменных, характеризующих молекулярную геометрию, энергия молекулярной си-

стемы зависит от форм и ориентаций систем ГО каждого атома.

11. Разработан общий подход к конструированию гибридных QM/MM методов, использующих различные (КХ и ММ) приближения для описания электронной структуры и потенциальной энергии частей сложной системы. Получен функциональный вид и численная оценка зависимости КХ параметров пограничных атомов от геометрии той части системы, которая описывается приближением ММ. Также получены выражения и численные оценки для сил и моментов сил, представляющих воздействие пограничных атомов сложной системы на атомы, находящиеся в ее ММ части.

12. Сформулированы положения феноменологической квантовой теории ППЭ химических превращений молекул, координированных ионами переходных металлов (лигандов). С ее помощью исследованы важнейшие классы каталитических процессов: катализ реакций, запрещенных правилами Вудворда - Гофмана, и катализ реакций, ограниченных обменным отталкиванием.

13. Установлена связь между спектром многоэлектронных состояний d-оболочки комплекса и его каталитической активностью, что объясняет экспериментальные корреляции между каталитической активностью и физическими (спектральными) характеристиками 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 ме-

таллопорфиринах. Получены оценки энергии комплекса от координаты реакции. В согласии с феноменологической теорией химических превращений лигандов продемонстрирована существенная роль взаимодействия низкоэнергетических возбуждений *d*-оболочки с возбужденными состояниями реагентов для понижении барьера реакции в присутствии каталитизатора.

Автор благодарит своих учителей к.ф.-м.н., доц., А.И. Штерна, к.ф.-м.н., в.н.с. В.И.Пупышева и д.ф.-м.н. И.А.Мисуркина, общение с которыми помогло сформироваться тем представлениям о сущности научного исследования, которым он старался следовать в своей работе; и своих аспирантов к.ф.-м.н. А.В. Судакова, к.ф.-м.н. А.М. Токмачева и М.Б. Дарховского за многолетнее сотрудничество.

Литература

1. R. Des Cartes. Sur le Méthode; Р. Декарт. Рассуждение о методе. пер. Г.С. Тымянского / в Р. Декарт. Разыскание истины. Азбука-Классика. - СПб. - 2000. - 286 с.

2. В.А. Фок. Принципиальное значение приближенных методов в теоретической физике. // Усп. Физ. наук. - 1936. - т. 16. - Ґ8. - с. 1070 - 1083.

3. В.А. Фок. Принципиальное значение приближенных методов в физике / в сб. Филисофские вопросы физики изд. ЛГУ, 1974 г. стр. 3 - 7.

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

5. C.A. Coulson. Present State of Molecular Structure Calculations. // Rev. Mod. Phys. - 1960. - v. 32. No 2. - p. 170 - 177 .

6. K. Ruedenberg. Physical Nature of Chemical Bond. // Rev Mod Phys - 1962. - v. 34. - Ґ2. - p. 326 - 376. есть русский перевод: К. Рюденберг. Физическая природа химической связи. // М. - Мир. - 1964. - 162 с.

7. M.J. Feiberg, K. Ruedenberg, E.L. Meller in Advances in Quantum Chemistry: P.-O. Löwdin Ed. - AP. - NY. - 1971. - v. 5. - p. 27.

8. C.C.J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. // Rev. Mod. Phys. - 1951. - v. 23. -Ґ2. - p. 69 - 89.

9. U. Burkert and N.L. Allinger. Molecular Mechanics. - Washington. - ACS. - 1992. Есть русский перевод: У. Буркерт, Н. Эллинджер. Молекулярная механика. - М. - Мир. - 1986. -

10. J. Tomasi, M. Persico. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. // Chem. Rev. - 1994. - v. 94. - Ґ7. - p. 2027 - 2094.

11. O. Tapia, F. Colonna, J.G. Ángyán. Generalized self-consistent reaction field theory in a multicenter-multipole ab-initio LCGO framework 1. Electronic properties of the water molecule in a Monte Carlo sample of liquid water molecules studied with standard basis sets. // J. Chim. Phys. et Physicochim. Biol. - 1990. - v. 87. -Ґ. - p. 875 - 903.

12. M.V. Basilevsky, G.E. Chudinov. Dynamics of charge transfer chemical reactions in a polar medium within the scope of the Born-Kirkwood-Onsager model. // Chem. Phys. - 1991. - v. 157. - Ґ. - p. 327 - 344.

13. Gao J. Energy components of aqueous solution: Insight from hybrid QM/MM simulations using a polarizable solvent model. // J. Comp. Chem. - 1997. - v. 18. - Ґ8. - p. 1061 - 1071.

14. Freed K.F. Theoretical Basis for Semiempirical Theories. // Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations. Part A: Techniques. / Ed. G.A. Segal. - New York. - Plenum Press. - 1977.

15. Poteau R., Ortega I., Alary F., Ramirez Solis A., Barthelat J.-C., Daudey J.-P. Effective group potentials. I. Method. // J. Phys. Chem. A. - 2001. - v. 105. - Ґ1. - p. 198 - 205.

16. Gordon M.S., Freitag M.A., Bandyopadhyay p. , Jensen J.H., Kairys V., Stevens W.J. The effective fragment potential method: A QM-

based MM approach to modeling environmental effects in chemistry. // J. Phys. Chem. A. - 2001. - v. 105. - Г2. - p. 293 - 307.

17. L. Seijo, Z. Barandiaran. The *ab initio* model potential method: A common strategy for effective core potential and embedded cluster calculations. / in Computational Chemistry: Reviews of current trends. J. Leszcynski Ed. - World Scientific. - Singapore. - 1999. - v. 4. - p. 55 - 152.

18. Eichler U., Kölmel Ch.M., Sauer J. Combining ab initio techniques with analytical potential functions for structure predictions of large systems: Method and application to crystalline silica polymorphs. // J. Comp. Chem. - 1997. - v. 18. - Г5. - p. 463 - 477.

19. N. Koga, K. Morokuma. Ab initio Molecular Orbital Studies of Catalysic Elementary Reactions and Catalytic Cycles of Transition Metal Complexes. // Chem. Rev. - 1991. - v. 91. - Г5. - p. 823 - 842.

20. J.E. Lennard-Jones. The electronic structure of some polyenes and aromatic molecules. I. The nature of the links by the method of molecular orbitals. // Proc. Roy. Soc. A - 1937.- v. 158. - Г894. - p. 280 - 296.

21. A. Warshel. Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions. - J. Wiley. - NY. - 1991.

22. Warshel A., Levitt M. Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme // J. Mol. Biol. - 1976. - v. 103. - Г2. - p. 227 - 249.

23. K. Morokuma, R.D.J. Froese, S. Humbel, M. Svensson, T. Matsubara, S. Sieber. // J. Comp. Chem. - 1995. - v. 16. - p. 1170.

24. T.Matsubara, F. Maseras, N. Koga, K. Morokuma. Application of the New "Integrated MO + MM" (IMOMM) Method to the Organometallic Reaction $Pt(PR_3)_2 + H_2$ (R = H, Me, t-Bu, and Ph). // J. Phys. Chem. - 1996. - v. 100. - Г7. - p. 2573 - 2580.

25. V.V. Vasilyev, A.A. Bliznyuk, A.A. Voityuk. A Combined Quantum Chemical/Molecular Mechanical Study on Hydrogen-Bonded Systems. // Int. J. Quant. Chem. - 1992. - v. 44. - Г. - p. 897 - 930.

26. Théry V., Rinaldi D., Rivail J.-L., Maigret B., Ferenczy G.G. Quantum mechanical computations on very large molecular systems: The local self-consistent field method. // J. Comp. Chem. - 1994. - v. 15. - Г3. - p. 269 - 282.

27. F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb. Simulation of MC-SCF results on covalent organic multi-bond reactions: Molecular mechanics with valence bond (MM-VB). // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - v. 114. - Г5. - p. 1606 - 1616.

28. J. Åqvist and A. Warshel. Simulation of enzyme reactions using valence bond force fields and other hybrid quantum/classical approaches. // Chem. Rev. - 1993. -v. 93. - Г7. - p. 2523 - 2544.

29. Bakowies D., Thiel W. Hybrid models for combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches. // J. Phys. Chem. - 1996. - v. 100. - Г25. - p. 10580 - 10594.

30. C.S. Carmer, B. Weiner and M. Frenklach. Molecular dynamics with combined quantum and empirical potentials: C_2H_2 adsorption on Si(100). // J. Chem. Phys. - 1993. - v. 99. - Г2. - p. 1356 - 1372.

31. Field M.J., Bash P.A., Karplus M. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulation. // J. Comp. Chem. - 1990. - v. 11. - Г6. - p. 700 - 733.

32. M. Sierka and J. Sauer Structure and reactivity of silica and zeolite catalysts by a combined quantum mechanics-shell-model potential approach based on DFT // Faraday Discuss. - 1997. - v. 106. - Г1. - p. 41 - 62.

33. E. Derat, J. Bouquant, S. Humbel. On the link atom distance in the ONIOM scheme. An harmonic approximation analysis. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. - 2003. - v. 632. - Г1. - p. 61 - 69.

34. M.J. Field, in Computer simulation of biomolecular systems: theoretical and experimental applications. Eds. W.F. van Gunsteren, P.K. Weiner and A.J. Wilkinson, ESCOM, Leiden, 1993.

35. J.L. Gao. Methods and applications of combined quantum mechanical and molecular mechanical potentials. / in Reviews in computational chemistry. Eds. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd. - VCH Publishers. - New York. - 1996. - p. 119 - 185.

36. J.L. Gao. Absolute free energy of solvation from Monte Carlo simulations using combined quantum and molecular mechanical potentials. // J. Phys. Chem. - 1992. - v. 96. - Г2. - p. 537 - 540.

37. J.L. Gao, X.F. Xia. A Prioiri evaluation of aqueous polarization effects through Monte Carlo simulations. // Science. - 1992. - v. 258. - p. 631 - 632.

38. V. Luzhkov and A. Warshel. Microscopic Models for Quantum Mechanical Calculations of Chemical Processes in Solutions: LD/AMPAC and SCAAC/AMPAC Calculations of Solvation Energies. // J. Comput. Chem. - 1992. - v. 13. - Г3. - p. 199 - 213.

39. J.H. McCreery, R.E. Christoffersen, G.G. Hall. The development of quantum mechanical solvent effect models. Microscopic electrostatic contributions. // J. Am. Chem. Soc. - 1976. - v. 98. - Г23. - p. 7198 - 7202.

40. U.C. Singh and P.A. Kollman. A combined *ab initio* quantum mechanical and molecular mechanical method for carrying out simulations on complex molecular systems. Applications to the $CH_3Cl + Cl^-$ reaction and gas-phase protonation of polyethers. // J. Comput. Chem. - 1986. - v. 7. - Г6. - p. 718 - 730.

41. R.V. Stanton, D.S. Hartsough, K.M. Merz, Jr. An Examination of a Density Functional/Molecular Mechanical Coupled Potential. // J. Comput. Chem. - 1995. - v. 16. - Г2. - p. 113 - 128.

42. R.V. Stanton, D.S. Hartsough, K.M. Merz, Jr. Calculation of solvation free energies using a density functional/molecular dynamics coupled potential. // J. Phys. Chem. - 1993. - v. 97. - Г46. - p. 11868 - 11870.

43. O. Tapia, G. Johannin. An inhomogeneous self-consistent reaction field theory of protein core effects. Towards a quantum scheme for describing enzyme reactions. // J. Chem. Phys. - 1981. - v. 75. - Г7. - p. 3624 - 3635.

44. M.A. Thompson. Hybrid Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Force Field Development for Large Flexible Molecules: A Molecular Dynamics Study of 18-Crown-6. // J. Phys. Chem. - 1995. - v. 99. - Г13. - p. 4794 - 4804.

45. I. Tuñón, T.C. Martins-Costa, C. Millot, M.F. Ruiz-López and J.-L. Rivail. A coupled density functional-molecular mechanics Monte Carlo simulation method: The water molecule in liquid water. // J. Comput. Chem. - 1996. - v. 17. - Г1. - p. 19 - 29.

46. R.V. Stanton, L.R. Little, K.M. Merz, Jr. An Examination of a Hartree-Fock/Molecular Mechanical Coupled Potential. // J. Phys. Chem. - 1995. - v. 99. - Ґ48. - p. 17344 - 17348.

47. F. Maseras, K. Morokuma. IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states. // J. Comp. Chem. - 1995. - v. 16. - Ґ9. - p. 1170 - 1179.

48. B. d'Espagnat. Conceptual Foundations of Quantum Mechanics. - Reading. - Benjamin. - 1979.

49. W. Thiel. Recent Developments in QM/MM Methods. // Third European Conference on Computational Chemistry. EUCO-CC3. 2000, Budapest, p. 1.

50. K. Morokuma, T. Vreven, S. Irle, T. Kerdcharoen, I.A. Khavrutskii, D.V. Khoroshun, Z. Liu, S. Mo, S. Mori, D.G. Musaev, M. Torrent, G. Tschumer. Recent Progress in Development and Applications of the ONIOM Methods for Large Molecular Systems. // WATOC'02 Book of Abstracts. 2002, Lugano, p. C63.

51. R. McWeeny. The density matrix in many-electron quantum mechanics. I. Generalized product functions. Factorization and physical interpretation of the density matrices. // Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A. - 1959. - v. 253. - p. 242 - 259.

52. R. McWeeny. Some Recent Advances in Density Matrix Theory. // Rev. Mod. Phys. - 1960. - v. 32. - Ґ2. - p. 335 - 369.

53. R. McWeeny, B.T. Sutcliffe. Methods of molecular quantum mechanics. AP, London (1969). Есть русский перевод: Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф Квантовая механика молекул. - М.: - Наука. - 1972.

54. R. McWeeney. Methods of Molecular Quantum Mechanics. 2nd Edition. - AP. - London. - 1992.

55. S. Wilson. Electron correlation in molecules. Clarendon Press, Oxford, 1984. Есть русский перевод: С. Уилсон. Электронные корреляции в молекулах. - Москва. - Мир. - 1987. - 304 с.

56. T. Arai. Theorem on separability of electron pairs. // J. Chem. Phys. - 1960. - v. 33. - Ґ1. - p. 95-98.

57. R. Constanciel, in *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*. Ed. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, and J.-p. Malrieu. - D. Reidel Publ. - Dordrecht. - 1975. Констансиель Р. Поэлементный анализ волновых функций молекул методом групповой плотности. // Локализация и делокализация в квантовой химии, Ред. О. Шальве, Р. Додель, С. Дине, Ж.-П. Мальрье. - М. - Мир. - 1978.

58. P.E. Schipper. Energetic Contributions to the Two-Electron Bond: Simplified Group Function (SGF) Analysis. // Aust. J. Chem. - 1987. - v. 40. - Ґ6. - p. 635 - 654.

59. Löwdin P.-O. Studies in perturbation theory. IV. Solution of eigenvalue problem by projection operator formalism. //J. Math. Phys. - 1962. - v. 3. - Ґ5. - p. 969 - 982.

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

61. G. Ferenczy. The self-consistent nonorthogonal group function approach in reduced basis frozen-core calculations. // Int. J. Quant. Chem. - 1996. - v. 57. - Ґ3. - p. 361 - 367.

62. J. Linderberg and Y. Öhrn. Propagators in Quantum Chemistry. - AP. - NY. - 1973.

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

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

65. D.J. Thouless. The quantum mechanics of many-body system. Academic Press, NY, 1972. Есть русский перевод: Д. Таулес. Квантовая механика систем многих частиц. - М. - Мир. - 1975. - 380 с.

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

67. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. // J. Comput. Chem. - 1993. - v. 14. - Г. - p. 1347 - 1363; `http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html`.

68. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, p. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, p. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, p. M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong,

J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople. GAUSSIAN98, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.

69. P. Sherwood, A.H. de Vries, M.F. Guest, G.Schreckenbach, C.R.A. Catlow, S.A. French, A.A. Sokol, S.T. Bromley, W. Thiel, A.J. Turner, S. Billeter, F. Terstegen, S. Thiel, J. Kendrick, S.C. Rogers, J. Casci, M. Watson, F. King, E. Karlsen, M. Sjovoll, A. Fahmi, A. Schäfer, C. Lennartz. QUASI: A general purpose implementation of the QM/MM approach and its application to problems in catalysis // Journal of Molecular Structure (Theochem). - 2003. - v. 632. - Ґ1. - p. 1 - 28.

70. Roos B.O. The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. / in Ab initio methods in Quantum Chemistry. Part II. K.P. Lawley Ed. // Adv. Chem. Phys. I. Prigogine, S.A. Rice Eds. Wiley-Interscience NY *et al.* - 1987. - v. 69. - p. 399 - 445.

71. Clifford S., Bearpark M.J., Robb M.A. A hybrid MC-SCF method: generalised valence bond (GVB) with complete active space SCF (CASSCF). // Chem. Phys. Lett. - 1996. - v. 255. - Ґ4-6. - p. 320 - 326.

72. J.-P. Malrieu in Theoretical Models of Chemical Bonding. Part. 2. Z.B. Maksić (Ed.) - Springer. - Berlin et al. - 1991.

73. X. Assfeld, J.-L. Rivail. Quantum chemical computations on parts of large molecules: The ab initio local self consistent field method. // Chem. Phys. Lett. - 1996. - v. 263. - Ґ1-2. - p. 100 - 106.

74. D.M. Philipp, R.A. Friesner. Mixed ab initio QM/MM modeling using frozen orbitals and tests with alanine dipeptide and tetrapeptide. // J. Comp. Chem. - 1999. - v. 20. - Ґ14. - p. 1468 - 1494.

75. N. Reuter, A. Dejaegere, B. Maigret, M. Karplus. Frontier bonds in QM/MM methods: A comparison of different methods. // J. Phys. Chem. A. - 2000. - v. 104. - Г8. - p. 1720 - 1735.

76. J. Gao, P. Amara, C. Alhambra, M.J. Field. A generalized hybrid orbital (GHO) method for the treatment of boundary atoms in combined QM/MM calculations. // J. Phys. Chem. A - 1998. - v. 102. - Г24. - p. 4714 - 4721.

77. F. Bessac, F. Alary, Y. Carissan, J.-L. Heully, J.-P. Daudey, R. Poteau. Effective group potentials: a powerful tool for hybrid QM/MM methods? // J. Mol. Struct. THEOCHEM. - 2003. - v. 632. - Г1. - p. 43 - 60.

78. Humbel S., Sieber S., Morokuma K. The IMOMO method: Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: Test for n-butane conformation and S_N2 reaction: RCl+Cl^-. // J. Chem. Phys. - 1996. - v. 105. - Г5. - p. 1959 - 1967.

79. I. Antes, W. Thiel. Adjusted connection atoms for combined quantum mechanical and molecular mechanical methods. // J. Phys. Chem. A. - 1999. - v. 103. - Г46. - p. 9290 - 9295.

80. N. Ferré, X. Assfeld, J.-L. Rivail. Specific force field parameters determination for the hybrid ab initio QM/MM LSCF method. // J. Comp. Chem. - 2002. - v. 23. - Г6. - p. 610 - 624.

81. I.B. Bersuker, M.K. Leong, J.E. Boggs R.S., Pearlman. A method of combined quantum mechanical (QM)/molecular mechanics (MM) treatment of large polyatomic systems with charge transfer between the QM and MM fragments. // Int. J. Quantum Chem. - 1997. - v. 63. - Г6. - p. 1051 - 1063.

82. P. Durand, J.-C. Barthelat. A Theoretical Model to Determine Atomic Pseudopotentials for Electronic Structure Calculations of Molecules ans Solids. // Theor. Chim. Acta. - 1975. - v. 38. Ґ4. - p. 283 - 302.

83. P. Durand, J.-P. Malrieu. Effective Hamiltonians and Pseudo-operators as Tools for Rigorous Modelling. / in Ab initio methods in Quantum Chemistry. Part I. K.P. Lawley Ed. // Adv. Chem. Phys. I. Prigogine, S.A. Rice Eds. Wiley-Interscience NY *et al.* - 1987. - v. 67. - p. 321 - 412 .

84. F. Alary, R. Poteau, J.-L. Heully, J.-C. Barthelat, J.-p. Daudey. A new method for modelling spectator chemical groups in ab initio calculations: effective group potentials. // Theor. Chim. Acc. - 2000. - v. 104. - Ґ3-4. - p. 174 - 178.

85. R. Poteau, I. Ortega, F. Alary, A. Ramirez Solis, J.-C. Barthelat, and J.-p. Daudey. Effective Group Potentials. 1. Method // J. Phys. Chem. A. - 2001. - v. 104. - Ґ2. - p. 198 - 205.

86. И.В. Абаренков, И.М. Антонова. Волновые функции атомов в кристалле и сохраняющий норму сепарабельный псевдопотенциал. / Вопросы квантовой теории атомов, молекул и твердых тел. п. ред. И.В. Абаренкова. - Изд. СПбГУ. - 1996.

87. И.В. Абаренков, И.В. Крюков. Эффективный атомный потенциал для расчетов электронной структуры твердых ткл с ковалентой связью. / Вопросы квантовой теории атомов, молекул и твердых тел. п. ред. И.В. Абаренкова. - Изд. СПбГУ. - 1996.

88. I. V. Abarenkov and I. I. Tupitsyn. A new separable potential operator for representing a chemical bond and other applications. // J. Chem. Phys. - 2001. - v. 115. - Ґ4. - p. 1650 - 1660.

89. I.V. Abarenkov, I.M. Antonova. Chemical bond modeling with the energy-driven orbital localization. // Int. J. Quant. Chem. - 2004. - v. 96. - Г3. - p. 263 - 272.

90. I.V. Abarenkov, K.V. Smelkov. Adiabatic potential analysis for some carbon-containing molecules. // Int. J. Quant. Chem. - 2004. - v. 96. - Г3. - p. 255 - 262.

91. Zhang Y., Lee T.S., Yang W. A pseudobond approach to combining quantum mechanical and molecular mechanical methods. // J. Chem. Phys. - 1999. - v. 110. - Г1. - p. 46-54.

92. Eichinger M., Tavan P. , Hutter J., Parrinello M. A hybrid method for solutes in complex solvents: Density functional theory combined with empirical force fields. // J. Chem. Phys. - 1999. - v. 110. - Г21. - p. 10452-10467.

93. Eurenius K.P., Chatfield D.C., Brooks B.R., Hodoscek M. Enzyme mechanisms with hybrid quantum and molecular mechanical potentials. I. Theoretical considerations. // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - v. 60. - Г6. - p. 1189 - 1200.

94. H. Bethe. Termaufspaltung in Kristallen. // Ann. Physik. - 1929. - v.3. - Г2.- p. 133 - 208.

95. J.H. Van Vleck. The Jahn-Teller effect and crystalline Stark splitting for clusters of the form XY_6. // J. Chem. Phys. - 1939. - v. 7. - Г1. - p. 72 - 84.

96. B. Ng, D.J. Newman. Many-body perturbation theory for effective Hamiltonians using nonorthogonal basis sets. // J. Chem. Phys. - 1985. - v. 83. - Г4. - p. 1758 - 1768.

97. B. Ng, D.J. Newman. Ab initio calculation of ligand field correlation effects in Mn^{2+}-F^{-}. // Chem. Phys. Lett. - 1986. - v. 130. - Г5. - p. 410 - 412.

98. B. Ng, D.J. Newman. Many-body crystal field calculations. I. Methods of computation and perturbation expansion. //J. Chem. Phys. - 1987. - v. 87. - Г12. - p. 7096 - 7109.

99. B. Ng, D.J. Newman. Many-body crystal field calculations. II. Results for the system Pr^{3+}-Cl^{-}. // J. Chem. Phys. - 1987. - v. 87. - Г12. - p. 7110 - 7117.

100. H.F. Schaefer. Approaching the Hartree-Fock Limit for Organotransition Metal Complexes. // J. Mol. Struct. - 1981. - v. 76. - Г1. - p. 117 - 135.

101. H.-P. Lüthi, J.H. Ammeter, J. Almlöf, K. Fægri. How well does the Hartree-Fock model predict equilibrium geometries of transition metal complexes? Large-scale LCAO-SCF studies on ferrocene and decamethylferrocene. // J. Chem. Phys. - 1982. - v. 77. - Г4. - p. 2002 - 2009.

102. H. Kashiwagi, S. Obara. Ab initio molecular orbital calcu- lation of Fe-porphine with a double zeta basis set. // Int. J. Quantum Chem. - 1981. - v. 20. - Г4. - p. 843 - 859.

103. M.-M. Rohmer, A. Dedieu, A. Veillard. Structure and pro- perties of a model of deoxyheme. An ab initio SCF calculation. // Chem. Phys. - 1983. - v. 77. - Г3. - p. 449 - 462.

104. A. Strich, A. Veillard. The structure of the active oxygen complex of catalase: model calculations. // Theoret. Chim. Acta. - 1981. - v. 60. - Г4. - p. 379 - 383.

105. S. Yamamoto, H. Kashiwagi. CASSCF study on the Fe-O bond in a dioxygen heme complex. // Chem. Phys. Lett. - 1989. - v. 161. - Г1. - p. 85 - 89.

106. J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. // J. Chem. Phys. - 1989. - v. 90. - Г10. - p. 5622 - 5629.

107. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. // J. Chem. Phys. - 1991. - v. 94. - Г11. - p. 7221 - 7230.

108. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, V. Rassolov, J.A. Pople. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing of first- and second-row atoms. // J. Chem. Phys. - 1998. - v. 109. - Г18. - p. 7764 - 7776.

109. P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg and M. Svensson. PCI-X, a Parametrized Correlation Method Containing a Single Adjustable Parameter X. // Chem. Phys. Letters. - 1994. - v. 223. - Г1. - p. 35 - 44.

110. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. // Physica. - 1934. - v. 1. - Г2. - p. 104 - 113.

111. Bagus P.S., Wahlgren U.I., Almlöf J. A theoretical study of the electronic structure of ferrocene and ferricinium: application to Mössbauer isomer shifts, ionization potentials, and conformation. // J. Chem. Phys. - 1976. - v. 64. - Г6. - p. 2324 - 2334.

112. Rabalais J.W., Werme L.O., Bergmark T., Karlsson L., Hussain M., Siegbahn K. Electron spectroscopy of open-shell systems: spectra of

$Ni(C_5H_5)_2$, $Fe(C_5H_5)_2$, $Mn(C_5H_5)_2$, and $Cr(C_6H_6)_2$. // J. Chem. Phys. - 1972. - v. 57. - Г3. - p. 1185 - 1192.

113. Клименко Н.М. Квантовохимические расчеты соединений переходных металлов. // Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. - т. 6. - М. - ВИНИТИ. - 1978. - 146 с.

114. Demuynck J., Veillard A. Electronic structure of the nickel tetracyanonickelate $Ni(CN)_4^{2-}$ and nickel carbonyl $Ni(CO)_4$. An *ab initio* LCAO-MO-SCF calculation. // Theoret. Chim. Acta. - 1973. - v. 28. - Г3. - p. 241 - 265.

115. Rohmer M.-M., Veillard A., Wood M.H. Excited states and electronic spectrum of ferrocene. // Chem. Phys. Lett. - 1974. - v. 29. - Г3. - p. 466 - 468.

116. Piepho S.B., Schatz P.N., McCaffery A.J. Ultraviolet spectral assignment in the tetracyano complexes of platinum, palladium, and nickel from magnetic circular dichroism. // J. Am. Chem. Soc. - 1969. - v. 91. - Г22. - p.5994 - 6001.

117. Sohn Y.S., Hendrickson D.N., Gray H.B. Electronic structure of metallocenes. // J. Am. Chem. Soc. - 1971. - v. 93. - Г15. - p. 3603 - 3612.

118. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. / S. Lundqvist, N.H. March (Eds.) // Plenum Press. - NY *et al.* - 1983. Есть русский перевод: Теория неоднородного электронного газа. Под Ред. С. Лундквиста и Н. Марча. - М. - Мир. - 1987. - 400 с.

119. Slater J.C. Statistical exchange-correlation in the self- consistent field. // Adv. Quant. Chem. - 1972. - v. 6. - p. 1 - 92.

120. И.А. Мисуркин, А.А. Овчинников. Электронная структура и rсвойства полимерных молекул с сопряженными связями.- Усп. химии. - 1977. - т. 46. - Ґ10. - с. 1833 - 1870.

121. М.М. Местечкин. Метод матрицы плотности в теории молекул. - Киев. - Наукова Думка. - 1977. - 352 с.

122. C. Daul, H.U. Güdel, J. Weber. A density functional investigation of the ground- and excited-state properties of ruthenocene. // J. Chem. Phys. - 1993. - v. 98. - Ґ5. - p. 4023 - 4029.

123. C. Daul. Density functional theory applied to the excited states of cooredination compounds. // Int. J. Quant. Chem. -1994. - v. 52. - Ґ5-6. - p. 867 - 877.

124. I. Ciofini, C.A. Daul. DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds. WATOC'02 Book of Abstracts 2002, Lugano, p. C65.

125. M. Atanasov, C.A. Daul, C. Rauzy. New insights into the effects of covalency on the ligand field parameters: a DFT study. // Chem. Phys. Lett. - 2003. - v. 367. - Ґ5-6. - p. 737 - 746.

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

127. Берсукер И.Б., Димогло А.С., Левин А.А. Электронное строение координационных соединений. // Современные проблемы квантовой химии. / под ред. М.Г. Веселова. - Л. - Наука. - 1986.

128. H. Chermette. Density functional theory A powerfool tool for theoretical studies in coordination chemistry. // Coord. Chem. Rev. - 1998. - v. 187 - 188. - Ґ1. - p. 699 - 721.

129. M. Reiher, O. Salomon, B.A. Hess. Reparameterization of hybrid functionals based on energy differences of states of different multiplicity. // Theor. Chem. Acc. - 2001. - v. 107. - Г1. - p. 48 - 55.

130. C. Adamo, V. Barone. Inexpensive and accurate predictions of optical excitations in transition-metal complexes: the TDDFT/PBE0 route. // Theor. Chem. Acc. - 2000. - v. 105. - Г2. - p. 169 - 172.

131. D.W. Clack, N.S. Hush, S.R. Yandle. All valence electron CNDO calculations on transition metal complexes. // J. Chem. Phys. - 1972. - v. 57. - Г8. - p. 3503 - 3510.

132. Clack D.W. INDO MO calculations for first row transition metal complexes. // Mol.Phys. - 1974. - v. 27. - Г6. - p. 1513 - 1519.

133. Böhm M.C., Gleiter R. A CNDO/INDO molecular orbital formalism for the elements H to Br. Theory. // Theoret. Chim. Acta. - 1981. - v. 59. - Г2. - p. 127 - 151.

134. Böhm M.C., Gleiter R. A CNDO/INDO molecular orbital formalism for the elements H to Br. Applications. // Theoret. Chim. Acta. - 1981. - v. 59. - Г2. - p. 153 - 179.

135. Bacon A.D., Zerner M.C. An intermediate neglect of differential overlap theory for transition metal complexes: Fe, Co and Cu chlorides. // Theoret. Chim. Acta. - 1979. - v. 53. - Г1. - p. 21 - 54.

136. D. Nanda, K. Jug. SINDO1. A Semiempirical SCF MO Method for Molecular Binding Energy and Geometry. I. Approximation and Parameterization. // Theoret. Chim. Acta. - 1980. - v. 57. - Г2. - p. 95 - 106.

137. Blyholder G., Head J., Ruette F. Semi-empirical calculation method for transition metals. // Theoret. Chim. Acta. - 1982. - v. 60. - Ґ5. - p. 429 - 444.

138. W. Thiel, A.A. Voityuk Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group. // J. Phys. Chem. - 1996. - v. 100. - Ґ2. - p. 616 - 626.

139. M. J. S. Dewar, Caoxian Jie and Jianguo Yu. SAM1; The first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models. // Tetrahedron. 1993. - v. 49. - Ґ23. - p. 5003 - 5038.

140. Пупышев В.И., Степанов Н.Ф., Дементьев А.И. Сходимость итераций в методе ССП. -М., 1974. - 44 с. - Деп. в ВИНИТИ. -25.12.74, Ґ184-75.

141. Hoffmann R. An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons. //J. Chem. Phys. - 1963. - v. 39. - Ґ. 6. - p. 1397 - 1412.

142. Wolfsberg M., Helmholz L. The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions MnO_4^-, CrO_4^{2-}, and ClO_4^-. // J. Chem. Phys. - 1952. - v. 20. - Ґ5. - p. 837 - 843.

143. Ballhausen C.J., Gray H. Molecular Orbital Theory. - N.Y.: Benjamin. - 1964. - 273 p.

144. Bash H., Viste A., Gray H.B. Molecular orbital theory for octahedral and tetrahedral metal complexes. // J. Chem. Phys. - 1966. - v. 44. - Ґ1. - p. 10 - 19.

145. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. - М.: Наука. - 1976. - 219 с.

146. McGlynn S.P., Vanquickenborne L.G., Kinoshita M. Introduction to applied quantum chemistry. - N.Y.: Holt-Rinehart and Winston. - 1972. - 472 p.

147. Parr R.G. A method for estimating electronic repulsion integrals over LCAO MO's in complex unsaturated molecules. // J. Chem. Phys. - 1952. - v. 20. - Ґ9. - p. 1499.

148. Brown D.A., Chambers W.J., Fitzpatrick N.J. Molecular orbital theory of transition metal complexes. // Inorg. Chim. Acta. Reviews. - 1972. - v. 6. - p. 1 - 10.

149. Барановский В.И., Сизова О.В., Иванова Н.В. Применение метода ППДП для исследования электронной структуры и свойств комплексов переходных металлов. // Ж. структ. химии. - 1976. - т. 17. - Ґ3. - с. 549 - 577.

150. Иванова Н.В., Сизова О.В., Барановский В.И. Применение метода ЧПДП к расчету электронной структуры и электронных спектров комплексов переходных металлов. // Ж. структ. химии. - 1982. - т. 23. - Ґ6. - с. 23 - 29.

151. Böhm M.C., Gleiter R. INDO-type calculations on the ground state and various ionic states of transition metal tricarbonyls.//J. Comput. Chem. - 1980. - v. 1. - Ґ4. - p. 407 - 416.

152. Cederbaum L.S., Domcke W. Theoretical aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: a many-body approach. // Adv. Chem. Phys. I. Prigogine, S.A. Rice Eds. Wiley-Interscience NY *et al.* - 1977. - v. 36. - p. 205.

153. Ridley J.E., Zerner M.C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: benzene, pyridine and the diazines. // Theor. Chim. Acta. - 1976. - v. 42. - Ґ3. - p. 223 - 236.

154. Zerner M.C., Loew G.H., Kirchner R.F., Mueller-Westerhoff U.T. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene. // J. Am. Chem. Soc. - 1980. - v. 102. - Г2. - p. 589 - 599.

155. Kotzian M., Rösch N., Schröder H., Zerner M.C. Optical spectra of transition-metal carbonils: $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_4$, and $Ni(CO)_4$. // J. Am. Chem. Soc. - 1989. - v. 111. - Г20. - p. 7687 - 7696.

156. Edwards W.D., Zerner M.C. Electronic structure of model chlorophyll systems. // Int. J. Quantum Chem. - 1983. - v. 23. - Г4. - p. 1407 - 1432.

157. Loew G.H., Herman Z.S., Zerner M.C. Calculated optical spectrum of model oxyheme complex. // Int. J. Quantum Chem. - 1980. - v.18. - Г2. - p. 481 - 492.

158. Edwards W.D., Weiner B., Zerner M.C. On the low-lying states and electronic spectroscopy of iron(II) porphine. // J. Am. Chem. Soc. - 1986. - v. 108. - Г9. - p. 2196 - 2204.

159. Waleh A., Collins J.R., Loew G.H., Zerner M.C. Calculat ed electronic spectra of model ferric cytochrome P450 complexes. // Int. J. Quantum Chem. - 1986. - v. 29. - Г5.- p. 1575 - 1589.

160. M.C. Zerner. Intermediate neglect of differential overlap calculations on the electronic spectra of transition metal complexes. // in Metal Ligand Interactions. / N. Russo and D. Salahub (Eds.) - Kluwer. - 1996. - p. 493 - 531.

161. Brown R.D., Burton P.G. Transition-element hexafluoride systems in ionic lattices. A SUHF molecular orbital study. // Theoret. Chim. Acta. - 1970. - v. 18. - Г4. - p. 309 - 328.

162. Blyholder G., Head J., Ruette F. Semi-empirical calculation of iron-oxygen interactions. // Inorg. Chem. - 1982. - v. 21. - Г4. - p. 1539 - 1545.

163. Nieke C., Reinhold J. Application of the NDDO method to transition metal compounds.// Theor. Chim. Acta. - 1984. - v. 65. - Г2. - p. 99 - 108.

164. Marynick D.S., Reid R.D. A comparison of calculated and experimental metal-ligand bond lengths in early transition-metal complexes using the method of partial retention of diatomic differential overlap. // Chem. Phys. Lett. - 1986. - v. 124. - Г1. - p. 17 - 19.

165. Blyholder G., Lawless M. An energy criterion for determining d-orbital contribution to adsorbate bonding to a transition metal: CO/Fe_{12}. // Theor. Chim. Acta. - 1990. - v. 77. - Г1. - p. 17 - 28.

166. Filatov M.J., Gritsenko O.V., Zhidomirov G.M. CNDO-S – a semiempirical SCF MO method for transition metal organometallics. // Theor. Chim. Acta. - 1987. - v. 72. - Г3. - p. 211 - 222.

167. Lipinski J. Modified all-valence INDO/spd method for ground and excited state properties of isolated molecules and molecular complexes. // Int. J. Quant. Chem. - 1988. - v. 34. - Г5. - p. 423 - 435.

168. Boča R. Inclusion of relativistic effects into ZDO methods. I. A quasi-relativistic CNDO/1. // Int. J. Quant. Chem. - 1987. - v. 31. - Г6. - p. 941 - 950.

169. Boča R. Inclusion of relativistic effects into ZDO methods. III. A quasi-relativistic INDO/1 version. // Int. J. Quant. Chem. - 1988. - v. 34. - Г4. - p. 385 - 399.

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

171. SPARTAN version 5.0; Wavefunction Inc. 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612.

172. K.R. Adam, I.M. Atkinson, L.F. Lindoy. Evaluation of the semiempirical PM3(tm) method for modeling high- and low-spin nickel(II) complexes of an extended series of tetraaza macrocycles. // J. Mol. Struct. - 1996. - v. 384. - Ґ2-3. - p. 183 - 190.

173. T.R. Cundari, J. Deng. PM3(tm) Analysis of Transition-Metal Complexes. // J. Chem. Inf. Comp. Sci. - 1999 . - v. 39. - Ґ2. - p. 376 - 381.

174. R. Bosque, F. Maseras. Performance of the semiempirical PM3 (tm) method in the geometry optimization of transition metal complexes. // J. Comp. Chem. - v. 21. - Ґ7. - p. 562 -571.

175. Местечкин М.М. Нестабильность уравнений Хартри-Фока и устойчивость молекул. - Киев. - Наукова думка. - 1986. - 175 с.

176. Белецкий И.П., Яцимирский К.Б. Электронная структура порфириновых комплексов кобальта. // Теор. и эксп. химия. - 1985. - т. 21. - Ґ1. - с. 1 - 10.

177. Коньков К.А., Жидомиров Г.М., Хлесков В.И., Копраненков В.Н., Иванов Ю.В. Квантовохимический анализ спектров металлокомплексов азапорфиринов методом ЧПДП/С. // Теор. и эксп. химия. - 1989. - т. 25. - Ґ4. - с. 471 - 476.

178. Condon E.U. and Shortly G.H. The Theory of Atomic Spectra. - Cambridge. - 1953. Есть русский перевод: Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. - М.: ИЛ. - 1949. - 440 с.

179. Mooney R.L. A self-consistent field for doubly ionized chromium. // Phys. Rev. - 1939. - v. 55. - Ґ6. - p. 557 - 560.

180. Freeman A.J., Watson R.E. Calculation of the crystalline field strength: chrome alum. // Phys. Rev. - 1960. - v. 120. - Ґ4. - p. 1254 - 1260.

181. Herring C. // Photoconductivity Conference. Atlantic City (1954). - New York. - John Wiley. - 1956.

182. Phillips J.C. On the calculation of crystal field parameters.// J. Phys. Chem. Solids. - 1959. - v. 11. - Ґ3. - p. 226 - 230.

183. Cohen M.H., Heine V. Cancellation of kinetic and potential energy in atoms, molecules, and solids. // Phys. Rev. - 1961. - v. 122. - Ґ6. - p. 1821 - 1826.

184. Schäffer C.E., Jorgensen C.K. The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches. // Mol. Phys. - 1965. - v. 9. - Ґ5. - p. 401 - 412.

185. Schäffer C.E. A perturbation representation of weak cova- lent bonding. The symmetry basis for the angular overlap model of the ligand field. // Struct. & Bond. - 1968. - v. 5. - p. 68 - 95.

186. Schäffer C.E. The angular overlap model of the ligand field theory and applications. // Pure and Appl. Chem. - 1970. - v. 24. - Ґ2. - p. 361 - 392.

187. Schäffer C.E. The symmetry parameterizations of the angular overlap model of the ligand field. Relation to the crystal field model. // Struct. & Bond. - 1973. - v. 14. - p. 69 - 110.

188. Schäffer C.E. The non-additive ligand field. An operator and parameter symmetry-analysis. // Theor. Chim. Acta. - 1974. - v. 34.- Ґ4. - p. 237 - 243.

189. A.V.P. Lever. Inorganic Electronic Spectroscopy. - Amsterdam *et al.*: - Elsevier. - 1984. Есть русский перевод. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. - М. - Мир. - 1987. - часть 1. - 491 с., часть 2. - 443 с.

190. Woolley R.G. The angular overlap model in ligand field theory. // Mol. Phys. - 1981. - v. 42. - Ґ3. - p. 703 - 720.

191. Gerloch M., Woolley R.G. The functional group in ligand- field studies: the empirical and theoretical status of the angular overlap model. // Progr. Inorg. Chem. - 1984. - v. 31. - p. 371 - 446.

192. Ю.В. Ракитин, С.Г. Ходасевич, В.Т. Калинников. Обобщенная модель углового перекрывания. Основы теории. // Коорд. Химия. - 1996. - т. 22. - Ґ7. - с. 1 - 10.

193. Rinaldy D. Versatile techniques for semi-empirical SCF- LCAO calculations including minimization of energy. // Comp. & Chem. - 1976. - v. 1. - Ґ1. - p. 109-114.

194. А.Л. Чугреев. Система параметров эффективного гамильтониана атома и ионов кислорода для описания ридберговых возбуждений. // Дипломная работа. Москва. - 1982. - 33 с.

195. Paldus J. Many-electron correlation problem. A group theoretical approach. // Theoretical Chemistry. Advances and perspectives. /

ed. by H. Eyring, D. Henderson. - New York, San Francisco, London. - 1976. - v. 2. - p. 132 - 290.

196. A.V. Soudackov, K. Jug. Effective Hamiltonian-Crystal Field on the INDO Level: Calculations of d-d Spectra of Some Iron(II) Compounds. // Int. J. Quant. Chem. - 1997. - v. 62. - Г4. - p. 403 - 418.

197. Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. An improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method. // J. Am. Chem. Soc. - 1975. - v. 97. - Г6. - p. 1285 - 1293.

198. Bird B.D., Day P. Analysis of the charge-transfer spectra of some first-transition-series tetrahalide complexes. // J. Chem. Phys. - 1968. - v. 49. - Г1. - p. 392 - 403.

199. Rivoal J.C., Briat B. Magnetic circular dichroism studies of the charge-transfer transitions in tetrachloro and tetrabromocomplexes of transition metal ions. // Mol. Phys. - 1974. - v. 27. - Г4. - p. 1081 - 1108.

200. Larkworthy L.F., Patel K.C., Phillips D.J. Vanadium (II) chemistry. Part II. Spectral and magnetic studies of the hydrated halides. // J. Chem. Soc. - 1970. - Г7. - p. 1095 - 1099.

201. Gerloch M., Quested p. N., Slade R.C. Magnetic properties of cobalt(II) complexes. Part II. Tetragonally distorted octahedral geometries.// J. Chem. Soc. - 1971. - Г23. - p. 3741 - 3751.

202. Ferguson J., Wood T.E. Electronic absorption spectra of tetragonal and pseudotetragonal cobalt(II). II. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ and $CoCl_2 \cdot 6D_2O$. // Inorg. Chem. - 1975. - v. 14. - Г1. - p. 184 - 189.

203. Joy H.W., Fogel N. Crystal spectra of cobalt(II) chloride hexahydrate. // J. Phys. Chem. - 1975. - v. 79. - Г4. - p. 345 - 349.

204. P. Gütlich. Spin Crossover in Iron(II)-Complexes. // Struct. & Bonding. - 1981. - v. 44. - p. 83 - 193.

205. P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. - 1994. - v. 33. - Г20. - p. 2024 - 2054.

206. A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. Veillard. *Ab-initio* Calculations of Metalloporphyrins. // Adv. Quant. Chem. - 1982. - v. 16. - p. 43 - 95.

207. H. Kashiwagi, T. Takada, S. Obara, E. Miyoshi, K. Ohno. Ab initio Molecular Orbital Calculations of the Cobalt-Porphine Complex. I. LCAO SCF MO Calculation of Low-Spin, High-Spin, and π-Ionized States of Cobalt-Porphine. // Int. J. Quant. Chem. - 1978. - v. 14. - Г1. - p. 13 - 27.

208. D.C. Rawlings, M. Gouterman, E.R. Davidson, D. Feller. Theoretical investigations of the electronic states of porphyrins. III. Low-lying electronic states of porphinatoiron(II). // Int. J. Quantum Chem. - 1985. - v. 28. - Г6(I) - p. 773 - 796.

209. M.F. Perutz. Stereochemistry and Cooperative Effects in Haemoglobin. // Nature. - 1970. - v. 228. - No 5273. - p. 726 - 739; Nature of Haem - Haem Interaction. // *ibid.* - 1972. - v. 237. - Г5357. - p. 495 - 499.

210. E. König. Nature and Dynamics of Spin-State Interconversion in Metal Complexes. // Struct. & Bonding. - 1991. - v. 76. - p. 53 - 152.

211. T. Kitagawa, J. Teraoka. The resonsnce Raman spectra of intermediate-spin ferrous porphyrine. // Chem. Phys. Lett. - 1979. - v. 63. - Ґ3. p. 443 - 446.

212. H. Frauenfelder, P. G. Wolynes. Rate Theories and Puzzles of Hemeprotein Kinetics. // Science. - 1985. - v. 229. - Ґ4711. - p. 337 - 345.

213. J.G. Bednorz, K.A. Müller. Possible high-TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. // Z. Phys. B - 1986. - Bd. 64. - Ґ4. - p. 189 - 193.

214. P.A. Cox. Transition Metal Oxides. - Clarendon Press. - Oxford. - 1992. - 285 p.

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

216. M. Haßel, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, S. Shi, A. Freitag, V. Staemmler, S. Lütkehoff, M. Neumann. Electronic surface states of CoO(100): an electron energy loss study. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - v. 240. - Ґ1-3. - p. 205 - 209.

217. V. Staemmler. Ab Initio Calculations of Electronic Surface States of Transition Metal Oxides and of the Superexchane Coupling in Oxo-Bridged Transition Metal Complexes. / Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand Interactions: Structure and reactivity. N. Russo, D.R. Salahub. Eds. - Kluwer Academic Publishers. - Dordrecht/Boston/London. - 1996 - p. 473 - 491.

218. R. Newman, R.M. Chrenko. Optical Properties of Nickel Oxide. // Phys. Rev. - 1959. -v. 114. - Ґ6. - p. 1507 - 1513.

219. V.I. Anisimov, P. Kuiper, J. Nordgren. First-principles calculation of NiO valence spectra in the impurity-Anderson-model approximation. // Phys. Rev. B - 1994. - v. 50. - Г12. - p. 8257 - 8265.

220. O. Gunnarsson, K. Schönhammer. Double occupancy of the f orbital in the Anderson model for Ce compounds. // Phys. Rev. B. - 1985. - v. 31. - Г8. - p. 4815 - 4834.

221. G.W. Pratt, R. Coelho. Optical Absorption of CoO and MnO above and below the Neel Temperature. // Phys. Rev. - 1959. - v. 116. - Г2. - p. 281 - 286.

222. Cooper S.L., Thomas G.A., Millis A.J., Sulewski P.E., Orenstein J., Rapkine D.H., Cheong S.-W., Trevor P.L. Optical studies of gap, exchange, and hopping energies in the insulating cuprates. // Phys. Rev. B. - 1990. - v. 42. - Г16. - p. 10785 - 10788.

223. Uchida S., Ido T., Takagi H., Arima T., Tokura Y., Tajima S. Optical spectra of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: Effect of carrier doping on the electronic structure of the CuO_2 plane. // Phys. Rev. B. - 1991. - v. 43. - Г10. - p. 7942 - 7954.

224. R.L. Martin. Ab Initio Cluster Studies of La_2CuO_4. / in Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena. // G. Pacchioni, P.S. Bagus, F. Parmigiani Eds. - Plenum Press. - NY. - 1992. - p. 485 - 503.

225. P. G. Perkins and J.J.P. Stewart. A New Rapid Method for Orbital Localisation. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. - 1982. - v. 78. - Г2. - p. 285 - 296.

226. G.N. Lewis. The Atom and the Molecule. // J. Amer. Chem. Soc. - 1916. - v. 38. - Г4. - p. 762 - 786.

227. Edmiston C., Ruedenberg K. Localized atomic and molecular orbitals. // Rev. Mod. Phys. - 1963. - v. 35. - Г3. - p. 457 - 465.

228. Foster J.M., Boys S.F. Canonical configuration interaction procedure. // Rev. Mod. Phys. - 1960. - v. 32. - Г2. - p. 300 - 302.

229. W. von Niessen. Density Localization of Atomic and Molecular Orbitals. I. // J. Chem. Phys. - 1970. - v. 56. - Г9. - p. 4290 - 4297.

230. Ponec R., Jug K. Population analysis of pair densities: A new way of visualization of molecular structure. // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - v. 60. - Г1. - p. 75 - 82.

231. Wu S.Y., Jayanthi C.S. Order-N methodologies and their applications. // Phys. Reports. - 2002. - v. 358. - Г1. - p. 1 - 74.

232. Goedecker S. Decay properties of the finite-temperature density matrix in metals. // Phys. Rev. B. - 1998. - v. 58. - Г7. - p. 3501 - 3502.

233. Kohn W. Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms. // Phys. Rev. Lett. - 1996. - v. 76. - Г17. - p. 3168 - 3171.

234. Challacombe M. A simplified density matrix minimization for linear scaling self-consistent field theory. // J. Chem. Phys. - 1999. - v. 110. - Г5. - p. 2332 - 2342.

235. Yang W. Direct calculation of electron density in density-functional theory. // Phys. Rev. Lett. - 1991. - v. 66. - Г11. - p. 1438 - 1441.

236. Baer R., Head-Gordon M. Electronic structure of large systems: Coping with small gaps using the energy renormalization group method. // J. Chem. Phys. - 1998. - v. 109. - Г23. - p. 10159 - 10168.

237. White S.R., Martin R.L. Ab initio quantum chemistry using the density matrix renormalization group. // J. Chem. Phys. - 1999. - v. 110. - Ґ9. - p. 4127 - 4130.

238. S.L. Dixon and K.M. Merz. Fast, accurate semiempirical molecular orbital calculations for macromolecules. // J. Chem. Phys. - 1997. - v. 107. - Ґ3. - p. 879 - 893.

239. J.J.P. Stewart. Application of localized molecular orbitals to the solution of semiempirical self-consistent field equations. // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - v. 58. - Ґ2. - p. 133 - 146.

240. J. Rubio, A. Povill, J.-P. Malrieu and P. Reinhardt. Direct determination of localized Hartree-Fock orbitals as a step toward N scaling procedures. // J. Chem. Phys. - 1997. - v. 107. - Ґ23. - p. 10044 - 10050.

241. S. Diner, J.-P. Malrieu, P. Claverie. Localized bond orbitals and the correlation problem. I. Perturbation calculation of ground-state energy. // Theor. Chim. Acta. - 1969. - v. 13. - Ґ1. - p. 1 - 17.

242. J.-P. Malrieu. The PCILO Method, in Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation. Part A: Techniques. Ed. G.A. Segal, Plenum Press, New York, 1977.

243. P. Surján. The concept of the chemical bond. // Theoretical Models of Chemical Bonding. Part 2, Ed. Z.B. Maksić, Heidelberg: Springer, 1989.

244. В.М. Татевский. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. - Москва. - Химия. - 1973. - 516 с.

245. Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. Методы линейной алгебры в физической химии. - М. - Изд. Моск. ун-та. - 1976. - 360 с.

246. R.A. Poirier, P.R. Surján. The application of strictly localized geminals to the description of chemical bonds. // J. Comp. Chem. - 1987. - v. 8. - Ґ4. - p. 436 - 441.

247. S. Weinbaum. Normal state of the hydrogen molecule. // J. Chem. Phys. - 1933. - v. 1. - p. 593 - 596.

248. G. Náray-Szabó, P. R. Surján. Bond orbital framework for rapid calculation of environmental effects on molecular potential energy surfaces. // Chem. Phys. Lett. - 1983. - v. 96. - Ґ4. - p. 499 - 501.

249. J.P. Elliot and P.G. Dawber. Symmetry in Physics. vols. 1, 2 Macmillan Press Ltd: London, 1979. Есть русский перевод. Дж. Эллиот, П. Добер. Симметрия в физике. -М. - Мир. - 1983. - т. 1 - 364 с. т. 2 - 410 с.

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

251. А.И. Кострикин. Введение в алгебру. - М. - Наука. - 1977. - 495 с.

252. J.-P. Daudey, J.-P. Malrieu, and O. Rojas. Empirical and Theoretical Separation of Molecular Energy to Local Contributions. Additivity and Confirmational Problems. / Localization and Delocalization in Quantum Chemistry, v. 1. Atoms and Molecules in the Ground State. // O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, and J.-P. Malrieu Eds. - D. Reidel Publ. - Dordrecht et al. - 1975.

253. И.А. Мисуркин. О многоэлектронных корреляциях в полуэмпирических теориях электронного строения. // Опт. и спектр. - 1975. - т. 39. - Ґ4. - с. 617 - 622.

254. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Расчет электронной структуры небольших молекул с насыщенными связями. I. Полуэмпирический расчет энергии термов кислорода, азота и углерода и их ионов. // Опт. Спектр. - 1971. - т. 30. - Ґ4. - с. 616 - 621.

255. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - v. 99. - Ґ15. - p. 4899 - 4907; Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen. // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - v. 99. - Ґ15. - p. 4907 - 4917.

256. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E. Healy, J.J.P. Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - v. 107. - Ґ13. - p. 3902 - 3909.

257. J.J.P. Stewart. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I. Method. // J. Comp. Chem. - 1989. - v. 10. - Ґ2. - p. 209 - 220.

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

259. Dewar M.J.S., Rzepa H.S. Ground states of molecules. 40. MNDO results for molecules containing fluorine. // J. Am. Chem. Soc. - 1978. - v. 100. - Ґ1. - p. 58 - 67.

260. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G. Extension of AM1 to the halogens. // Theochem. - 1988. - v. 49. - Ґ1. - p. 1 - 21.

261. Cremer D. Ab initio calculations of the equilibrium structure of cyclobutane. // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - v. 99. - Ґ5. - p. 1307 - 1309.

262. Hall G.G. The molecular-orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials. // Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A. - 1951. - v. 205. - p. 541-552.

263. В.Ф. Травень. Электронная структура и свойства органических молекул. - Москва. - Химия. - 1989. - 384 с.

264. White C.A., Johnson B.G., Gill P.M.W., Head-Gordon M. Linear scaling density functional calculations via the continuous fast multipole method. // Chem. Phys. Lett. - 1996. - v. 253. - Ґ3-4. - p. 268 - 278.

265. Ogliaro F., Cooper D.L., Karadakov P.B. Bent-bond versus separated-bond models: A spin-coupled survey for a few organic and inorganic systems. // Int. J. Quantum Chem. - 1999. - v. 74. - Ґ2. - p. 223 - 229.

266. C.A. Coulson. Valence. - Oxford Univ. Press. - 1961. Есть русский перевод. Ч. Коулсон. Валентность. - М. - Мир. - 1965. - 426 с.

267. J.H. van t'Hoff. Voorstel tot Uitbreiding der Tegenwoordige in de Scheikunde gebruikte Structuurformules in de Ruimte, benevens een daarmee samenhangende Opmerking omtrent het Verband tusschen Optisch Actief Vermogen en chemische Constitutie van Organische Verbindingen. // Archives neerlandaises des sciences exactes et naturelles. - 1874. - v. 9. - Ґ. 9. - p. 445 - 454.

268. J.A. LeBel. Sur les rélations qui existent entre les formules atomiques de composées organiques et le pouvoir rotatoire de leur solutions. // Bull. soc. chim. - 1874. - v. 22. - Ґ11. - p. 337 - 347.

269. R.J. Gillespie and R.S. Nyholm. Inorganic Stereochemistry. // Quart. Rev. Chem. Soc. - 1957. - v. 11. - Ґ4. - p. 339 - 380.

270. R.J. Gillespie. Electron-Pair Repulsions and Molecular Shape. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 1967. - v. 6. - Ґ10. - p. 819 - 830; Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold, London, 1972. Есть русский перевод. Р. Гиллеспи. Геометрия молекул. - М. - Мир. - 1975. - 278 с.

271. R.J. Gillespie, I. Hargittai, The VSEPR Model of Molecular Geometry, Prentice Hall, New Jersey, 1991. Есть русский перевод. Р. Гиллеспи, И Харгиттаи. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. - М. - Мир. - 1992. - 296 с.

272. C.A. Nicolaides and Y. Komninos. Molecular shape, shape of the geometrically active atomic states, and hybridization. // Int. J. Quant. Chem. - 1999. - v. 71. - Ґ1. - p. 25 - 34.

273. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. - М. - Наука - 1972. - 699 с.

274. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая Физика т. 1. Механика. - М. - Наука. - 1965. - 204 с.

275. R. Car, M. Parinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. // Phys. Rev. Lett. - 1985. - v. 55. - Ґ22. p. 2741 - 2474.

276. A.Y. Meyer, Molecular Mechanics Alias Mass Points and Elastic Springs Model of Molecules // in Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 1, Z.B. Maksić Ed., Springer, Heidelberg, 1989, p. 214.

277. А.А. Левин, П.Н. Дьячков Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. - М. - Наука. - 1990.

278. H.A. Bent. An Appraisal of Valence-bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-row elements. // Chem. Rev. - 1961. - v. 61. - Г3. - p. 275 - 311.

279. G. Frenking and N. Frölich. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. // Chem. Rev. - 2000. - v. 100. - Г3. - p. 717 -774.

280. Mayer I. The Driving Force Behind the Rules of the Valence Shell Electron Pair Repulsion Model. // Struct. Chem. - 1997. - v. 8. - Г4. - p. 309 - 311.

281. W.J. Mortier, K. Van Genechten, J. Gasteiger. Electronegativity equalization: application and parametrization. // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - v. 107. - Г4. - p. 829 - 835.

282. V.I. Pupyshev, Y.N. Panchenko, C.W. Bock, G. Pongor. Harmonic force field: An approximate relationship between the exact nonrelativistic and the Hartree-Fock limit values of the force constants. // J. Chem. Phys. - 1991. - v. 94. - Г2. - p. 1247 - 1252.

283. O. Ermer, S. Lifson. Consistent force field calculations. III. Vibrations, conformations, and heats of hydrogenation of nonconjugated olefins. // J. Am. Chem. Soc. - 1973. - v. 95. - Г13. - p. 4121 - 4132.

284. S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, M.J. Hickey, R.H. Boyd. Heats of combustion and strain energies of bicyclo[n.m.O]alkanes. // J. Am. Chem. Soc. - 1970. - v. 92. - Ґ10. - p. 3109 - 3118.

285. Pearson R.G. Symmetry Rules for Chemical Reactions. - J. Wiley. - NY. - 1976. Есть русский перевод. Р. Пирсон. Правила симметрии в химических реакциях. - М. - Мир. - 1979. - 592 с.

286. J.M. Parks, R.G. Parr. Theory of separated electron pairs. // J. Chem. Phys. - 1958. - v. 28. - Ґ2. - p. 335 - 345.

287. В.И. Минкин, Б.И. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. - Ростов-н-Д. - Феникс. - 1997. - 558 с.

288. M.J.S. Dewar, R.C. Dougherty. The PMO Theory of Organic Chemistry. - NY: - Plenum Press. - 1975. Есть русский перевод. М. Дьюар, Р. Догерти. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. - М. - Мир. - 1977. - 695 с.

289. R.J.W. LeFèvre. Molecular Refractivity and Polarizability. // Adv. Phys. Org. Chem. - 1965. - v. 3. - p. 1 - 90.

290. Claverie P. in Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers. B. Pullman Ed. Wiley-Interscience 1978. NY et al. Клаверье П. Приближенные формулы, описывающие взаимодействие между большими молекулами. Применение в органической химии. // Межмолекулярные взаимодействия: От двухатомных молекул до биополимеров. Ред. Б. Пюльман. - М. - Мир - 1981.

291. Пикок Т. Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. - М. - Мир. - 1969. - 202 с.

292. Курс физической химии. т. 2. под общ. ред. Я.И. Герасимова. - Москва. - Химия. - 1973.

293. И.Б. Берсукер. К теории элементарного акта в катализе. // Кинет. Катал. - 1977. - т. 18. - Ґ5. - с. 1268 - 1282.

294. И.Б. Берсукер, С.С. Будников, А.С. Димогло. Вибронная теория активации окиси углерода и окиси азота при координироании. // Кинет. Катал. - 1982. - т. 23. - Ґ6. - с. 1454 - 1460.

295. В.И. Быков, А.П. Свитин, Методы расчета параметров активации молекул. - Новосибирск. - Наука. - 1988.

296. Woodward R.B. and Hoffmann R. Conservation of Orbital Sym metry. AP, NY 1970. Есть русский перевод. Р. Вудворд, Р. Хоффман. Сохранение орбитальной симметрии. - М. - Мир. - 1971. - 250 с.

297. Woodward R.B., Hoffmann R. Stereochemistry of electrocyclic reactions. // J. Am. Chem. Soc. - 1965. - v. 87. - Ґ2. - p. 395 - 397.

298. Masters C. Homogeneous Transition Metal Catalysis. Chapman & Hall, London, 1981. Есть русский перевод. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. - М. - Мир, 1983. - 302 с.

299. Candlin J.P. , Taylor K.A., Thompson D.T. Reactions of Transition Metal Complexes. - Elsevier. - Amsterdam. - 1968.

300. Yamamoto Y. Organotransition Metal Chemistry. - J. Wiley & Sons. - NY. - 1986.

301. Jones M.M. Ligand Reactivity and Catalysis. - AP. - NY. - 1968.

302. Manassen J. Catalysis of a symmetry-restricted reaction by transition metal complexes. // J. Catal. - 1970. - v. 18. - Ґ1. - p. 38 - 45.

303. Harriman A. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part I. Zinc(II), nickel(II) and manganese(II) porphyrins. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. - 1980. - v. 76. - Ґ9. - p. 1978 - 1985.

304. Fukui K. Theory of Orientation and Stereoselection. - Springer-Verlag. - Berlin. - 1975.

305. K. Fukui. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction. // Acc. Chem. Res. - 1971. - v. 4. - Ґ2. - p. 57 - 64.

306. Minkin V.I., Simkin B.Y., Minyaev R.M. Quantum Chemistry of Organic Compounds. - Springer-Verlag. - Berlin et al. - 1990.

307. Bender M.L. Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins. - J. Wiley and Sons. - NY. - 1971.

308. Perez D.G., Nudelman N.S. Carbon-carbon bond formation through the carbonylation of lithium dialkylamides. One-pot synthesis of N-alkyl-substituted formamides, glyoxylamides, and hydroxymalonamides. // J. Org. Chem. - 1988. - v. 53. - Ґ2. - p. 408 - 413.

309. Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finke R.G. Principles and applications of organotransition metal chemistry. - University Science Books. - Mill Valley California. - 1987. Есть русский перевод. Дж. Колман, Л. Хегедас, Дж. Нортон, Р. Финке. Иетллоорганическая химия переходных металлов: Основы и применения. - М. - Мир. - 1989. - ч. 1. - 504 с. - ч. 2. - 398 с.

310. Eisenstein O. and Hoffmann R. Activation of a coordinated olefin toward nucleophilic attack. // J. Am. Chem. Soc. - 1980. - v. 102. - Ґ19. - p. 6148 - 6149.

311. Eisenstein O. and Hoffmann R. Transition-metal complexed olefins: how their reactivity toward a nucleophile relates to their electronic structure. // J. Am. Chem. Soc. - 1981. - v. 103. - Ґ15. - p. 4308 - 4320.

312. Hogeveen H., Nusse B.J. Rhodium(I) catalyzed valence isomerization of quadricyclanes. // Tetrahedron Lett. - 1973. - Ґ38. - p. 3667 - 3670.

313. Bishop III K.S. Transition metal catalyzed rearrangements of small ring organic molecules. // Chem. Rev. - 1976. - v. 76. - Ґ4. - p. 461 - 486.

314. Mango F.D. Molecular orbital symmetry conservation in transition metal catalysis. // Adv. Catal. Rel. Subj. - 1969. - v. 20. - p. 291 - 325.

315. 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. Kluwer, Dordrecht. - 2003. - v. 12 - p. 207 - 246.

316. 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.

317. 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.

318. 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.

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

320. 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.

321. 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.

322. 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.

323. 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.

324. 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.

325. 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.

326. 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.

327. 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.

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

329. 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.

330. 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.

331. 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

332. 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.

333. 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.

334. 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.

335. 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.

336. 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.

337. 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.

338. 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.

339. 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.

340. 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.

341. 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.

342. 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.

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

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

345. 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.

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

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

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

349. 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.

350. 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.

351. 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.

352. 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.

353. J.p. Daudey. Chem. Phys. Lett., 1974, V. 24, p. 457.

354. Sheppard

355. J. Gao, P. Amara, C. Alhambra, and M.J. Field, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 4714.

356. K.Rappé, C.Casewit, K.Colwell, W.A.Goddard III, W.Skiff // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. p. 10024

357. K.Rappé, C.Casewit, K.Colwell // Inorg.Chem.1993. V.32. p. 3438 J. Am. Chem. Soc. 1995. V.117. p. 8407

358. p. Comba // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 123. p. 1

359. B. Hay. Methods for molecular mechanics modeling of coordination compounds. // Coord. Chem. Rev. - 1993. - v. 126. - p. 177-236.

360. B.p. Hay, L. Yang, J.-H. Lii, N.L. Allinger. J Mol Struct THEOCHEM 428 (1998) 203 - 219.

361. p. Comba, T.W. Hambley. Molecular modeling of inorganic compounds. VCH, New York, 1995.

362. Kepert

363. Pletnev I.V.; Melnikov V.L. Russ Chem Bull, 1997, 7, 1278.

364. I. V. Pletnev, V. L. Melnikov. Koord Khim 23 (1997) 205 [in Russian].

365. Allinger N.L. J Amer Chem Soc, 1977, **99**, 8127.

366. R. Gallois, J. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch // Inorg. Chem. 1990. V. 29. p. 1152

367. de Andrade A.V.M., da Costa Jr. N.B., Simas A.M., de Sá G.F. Chem. Phys. Lett. 1994, 227, 349.

368. Burton V., Deeth R., Kemp C., Gilbert p. // J. Am. Chem. Soc. 1995. p. 8407.

369. Deeth R., Paget V. // J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1997. p. 537.

370. D.R. Hartree. Proc. Cambridge Phylos. Soc. 45 (1948) 230.

371. C.C.J. Roothaan, p. S. Bagus. Method. Comp. Phys. 2 (1963) 47.

372. D.F. Feller, K. Ruedenberg Theor. Chem. Acta 52 (1979) 231.

373. M.W. Schmidt, K. Ruedenberg J.Chem. Phys. 71 (1979) 3951.

374. J.M.L. Martin J. Chem. Phys. 97 (1992) 5012.

375. J.M.L. Martin J. Chem. Phys. 100 (1994) 8186.

376. D. Feller, K.A. Peterson. An examination of intrinsic errors in electronic structure methods using the Environmental Molecular Sciences Laboratory computational results database and Gaussian-2 set. J. Chem. Phys. 108 (1998) 154 - 176.

377. D. Feller. J. Chem. Phys. 96 (1992) 6104.

378. D.E. Woon, T.H. Dunning Jr. J. Chem. Phys. 99 (1993) 1914.

379. K.A. Peterson, R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr. J. Chem. Phys. 99 (1993) 9790.

380. D.E. Woon, T.H. Dunning Jr. J. Chem. Phys. 101 (1994) 8877.

381. C.M. Schwartz Phys. Rev. 126 (1962) 1015.

382. C.M. Schwartz Methods Comp. Phys. 2 (1963) 47.

383. D.p. Carrol, H. Silverstone, R.M. Metzger J. Chem. Phys. 71 (1979) 4142.

384. J.M.L. Martin Chem. Phys. Lett. 259 (1996) 679.

385. A.K. Wilson, T.H. Dunning Jr. J. Chem. Phys. 106 (1997) 8718.

386. W. Klopper J. Chem. Phys. 102 (1995) 6168.

387. p. R. Surján. Second Quantized Approach to Quantum Chemistry. Springer-Verlag, Berlin *et al.* 1989.

388. I. Mayer. Int. J. Quant. Chem. 23 (1983) 341.

389. I. Mayer. Int. J. Quant. Chem. 70 (1998) 41.

390. S. Wilson. Basis Sets. in Ab initio methods in Quantum Chemistry. Part I. K.p. Lawley Ed. Advanced Methods in Chemical Physics. v. 67. I. Prigogine, S.A. Rice Eds. Wiley-Interscience NY *et al.* 1987.

391. J.H. van Lenthe, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Ridt, F.B. van Duijneveldt. Weakly Bonded Systems. in Ab initio methods in Quantum Chemistry. Part II. K.p. Lawley Ed. Advanced Methods in Chemical Physics. v. 69. I. Prigogine, S.A. Rice Eds. Wiley-Interscience NY *et al.* 1987.

392. S.B. Boys, F. Bernardi. Mol. Phys. 19 (1970) 553.

393. J.-p. Dauey, p. Claverie, J.-p. Malrieu. Int. J. Quant. Chem. 8 (1974) 1.

394. PopleNobel Lecture

395. Hehrebook

396. 97. Parr R.G. Quantum theory of molecular electronic transitions. -New York: Benjamin.-1963.

397. 98. Pople J.A., Santry D.p. , Segal G.A. Approximate self- consistent molecular orbital theory. I. Invariant procedures.//J. Chem. Phys. -1965.-v. 43.-Г10. -p. S129-S135.

398. 99. Pople J.A., Segal G.A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. II. Calculations with complete neglect of differential overlap.//J. Chem. Phys. -1965.-v. 43.- Ґ10.-p. S136-S151.

399. 100. Pople J.A., Segal G.A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB and AB systems.//J. Chem. Phys. -1966.-v. 44.-Ґ9.-p. 3289-3296.

400. 101. Pople J.A., Beveridge D.L., Dobosh p. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap.//J. Chem. Phys. -1967. -v. 47.-Ґ6.-p. 2026-2033.

401. 102. Baird N.C., Dewar M.J.S. Ground states of σ-bonded mole cules. VI. Benzene and its isomers. Inductive effects in benzene.//J. Am. Chem. Soc. -1969.-v. 91.-Ґ2.-p. 352-355.

402. 104. Dewar M.J.S., Lo D.H., Ramsden C.A. Ground states of molecules. XXIX. MINDO/3 calculations of compounds containing third row elements.//J. Am. Chem. Soc. -1975.-v. 97.-Ґ6. -p. 1311-1318.

403. 105. Dewar M.J.S., Thiel W. MINDO/3 study of the addition of singlet oxygen (D O) to 1,3-butadiene.//J. Am. Chem. Soc. -1977.-v. 99.-Ґ7.-p. 2338-2339.

404. 106. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate molecular orbital theory. - New York: McGraw-Hill Book.-1970.-214 p.

405. 107. Sadlej J. Semiempirical methods of quantum chemistry. - New-York-Brisbane-Chichester-Toronto: Ellis Horwood Ltd.- 1985.-386 p.

406. 108. Костиков Р.Р., Беспалов В.Я. Основы теоретической органической химии. -Л.: Изд-во ЛГУ.-1982.-248 с.

407. H. Hellmann J. Chem. Phys. 3 (1935) 61.

408. H. Hellmann Acta Fizicochem. USSR 1 (1935) 913.

409. H. Hellmann Acta Fizicochem. USSR 4 (1936) 225.

410. H. Hellmann. Einführung in die Quantenchemie. F. Deuticke, Leipzig und Wien. 1937.

411. MagnascoMcWeeny in Theoretical Models of Chemical Bonding. Part. 2. Z.B. Maksić (Ed.) Springer, Berlin et al. (1991).

16. R. McWeeney. Proc. Roy. Soc. A253 (1959) 242;

412. 19. I. Fisher-Hjalmars. in O. Sinanoglu (Ed.) Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures. Ap. NY 1965.

413. Amos A.T., Crispin R.J. in Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives. v.2 H. Eyring, D. Henderson Eds. AP NY et al. 1976.

3. Donini J.C., Hollebone B.R., Lever A.B.p. The derivation and application of normalized spherical harmonic hamilton- ians.//Progr. Inorg. Chem. -1977.-v. 22.-p. 225-307.

5. Polder D. On the theory of the paramagnetic anisotropy of some hydrated cupric salts.//Physica. -1942.-v. 9.-Ґ7.- p. 709-718.

414. 6. Kleiner W.H. Crystalline field in chrome aluminum. //J. Chem. Phys. -1952.-v. 20.-Ґ5.-p. 1784-1796.

415. 14. Jorgensen C.K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. - Oxford: Pergamon Press.-1962.-352 p.

416. 12. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. - М.:"Наука".-1977.-328 с.

417. 13. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. - М.:"Наука".-1986. -278 с.

418. 47. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. - М.:"Наука".-1979.-296 с.

419. 53. Fægri K., Almlöf J. Ni(CO) - a test of the Hartree-Fock approximation for transition metal compounds.//Chem. Phys. Lett. -1984.-v. 107.-Ґ2.-p. 121-124.

420. 56. Ruiz M.E., Daudey J.p. , Novaro O. Electronic structure of the $[PdCl_4]^{2-}$ ion. A comparison of non-empirical pseudopotential results versus semiempirical approaches.//Mol. Phys. -1982.-v. 46.-Ґ4.-p. 853-862.

421. 58. Rohmer M.-M., Veillard A. Photoelectron spectrum of bis- (p-allyl)nickel.//J. Chem. Soc. Chem. Comm. -1973.-Ґ7.- p. 250-251.

422. 70. Слейтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. - М.: Мир.-1978.-656 с.

423. 83. Zerner M., Gouterman M. Porphyrins. IV. Extended Huckel calculations on transition metal complexes.//Theoret. Chim. Acta. -1966.-v. 4.-Ґ1.-p. 44-63.

424. 84. Rossi A.R., Hoffmann R. Transition metal pentacoordination.//Inorg. Chem.-1975.-v. 14.-Ґ2.-p. 365-374.

425. 85. Elian M., Hoffmann R. Bonding capabilities of transition metal carbonyl fragments.//Inorg. Chem. -1975.-v. 14.-Ґ5. -p. 1058-1076.

426. 86. Summerville R.H., Hoffmann R. Tetrahedral and other M L transition metal dimers.//J. Am. Chem. Soc. -1976. -v. 98. -Ґ23.-p. 7240-7254.

427. 87. Elian M., Chen M.M.L., Mingos D.M.p. , Hoffmann R. Comparative bonding study of conical fragments.//Inorg. Chem. -1976.-v. 15.-Ґ5.-p. 1148-1155.

428. 88. Gouterman M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings.// Porphyrins.-v. III./ed. by D.Dolphin. -New York: Academic Press. -1978.-p. 1-165.

429. 89. Виноградова С.М., Шестаков А.Ф. Квантовохимический анализ некоторых особенностей электронных спектров Fe-порфиринов с тиольным лигандом.//Координац. химия. -1990.-т.16.-Ґ2. -С.238-247.

430. 90. Tatsumi K., Hoffmann R., Yamamoto A., Stille J.K. Reductive elimination of d -organotransition metal complexes. //Bull. Chem. Soc. Japan. -1981.-v. 54.-Ґ6.-p.1857-1867.

431. 91. Thorn D.L., Hoffmann R. The olefin insertion reaction. //J. Am. Chem. Soc. -1978.-v. 100.-Ґ7.-p. 2079-2090.

432. 92. Berke H., Hoffmann R. Organometallic migration reactions. //J. Am. Chem. Soc. -1978.-v. 100.-Ґ23.-p. 7224-7236.

433. 93. Шестаков А.Ф., Виноградова С.М. Влияние искажения геометрической структуры квадратных комплексов Pt(II) на их способность к взаимодействию с алканами.//Координац. химия. -1983. -т.9.-Ґ2.-С.248-254.

434. 94. Багатурьянц А.А., Гриценко О.В., Жидомиров Г.М. О взаимодействии диффузных и локализованных орбиталей.//Ж. физ. химии. -1980.-т.54.-Ґ12.-С.2993-3000.

435. 95. Richardson J.W., Nieuwpoort W.C., Powell R.R., Edgell W.F. Approximate radial functions for first-row transition- metal atoms

and ions. I. Inner shell 3d and 4s atomic orbi- tals.//J. Chem. Phys. -1962.-v. 36.-Г4. -p. 1057-1061.

436. 114. Allen G.C., Clack D.W. Molecular orbital calculations on transition-metal complexes. Part I. Hexafluorometallate (II) ions.//J. Chem. Soc. (A). -1970.-Г16.-p. 2668-2672.

437. 116. Clack D.W., Farrimond M.S. Molecular orbital calculations on transition-metal complexes. 4. Square planar copper(II) complexes.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1972. -Г1.-p. 29-33.

438. 118. Kai E., Nishimoto K. Electron structure of transition metal complexes. 1. Parametrization for CNDO/2 method.//Int. J. Quantum Chem. -1980.-v. 18.-Г2.-p. 403-408.

439. 120. Ziegler T. On the application of the Intermediate Neg- lect of Differential Overlap method to inorganic complexes. //Acta Chem. Scand. -1974.-v. A28.-Г1.-p. 29-36.

440. 121. Serafini A., Savariault J.-M., Cassoux p. , Labarre J.F. Une extension de la methode CNDO/2 a l'etude des complexes d'elements de transition. I. $Ni(CO)_4$ et Ni(PF) .//Theoret. Chim. Acta. -1975.-v. 36.-Г3.-p. 241-247.

18. Koide S., Pryce M.H.L. Intensity calculation of some optical absorption lines in hydrated manganous salts. //Phil. Mag. -1958.-v. 3.-Г30.-p. 607-624. 19. Stout J.W. Absorption spectrum of manganous fluoride. //J. Chem. Phys. -1959.-v. 31.-Г3.-p. 709-719. 20. Lohr L.L. Optical spectra of divalent manganese salts. I. Energy levels for cubic and low-symmetry complexes. //J. Chem. Phys. -1966.-v. 45.-Г10.-p. 3611-3622.

21. Lohr L.L. Radial expansion of 3d orbitals and the near degeneracy of the A and E excited states of octahedral Mn(II) complexes//J.

Chem. Phys.-1971.-v. 55.-Г1.-p. 27-32. 22. Ferguson J., Krausz E.R., Guggenheim H.J. High-resolution MCD spectroscopy of transition metal ions in fluoride crys- tals. I. The A L A , E (G) no-phonon transitions of Mn in KMgF and KZnF .//Mol. Phys. -1974.-v. 27.-Г3. -p. 577- 591. 23. Curie D., Barthou C., Canny B. Covalent bonding of Mn ions in octahedral and tetrahedral coordination.//J. Chem. Phys. -1975.-v. 61.-Г8.-p. 3048-3062. 24. Sugano S., Shulman R.G. Covalency effects in KNiF . III. Theoretical studies.//Phys. Rev. -1963.-v. 130.-Г2.-p. 517- 530. 25. Watson R.E., Freeman A.J. Covalency in crystal field theory: KNiF .//Phys. Rev. -1964.-v. 134.-Г6A.-p. A1526- A1546. 26. Offenhartz p. On the caculation of 10Dq.//J. Am. Chem. Soc. -1969.-v. 91.-Г21.-p. 5699-5704. 27. Shulman R.G., Sugano S. Covalency effects in KNiF . I. Nuclear magnetic resonance studies.//Phys. Rev. -1963. -v. 130.-Г2.-p. 506-511. 28. Knox K., Shulman R.G., Sugano S. Covalency effects in KNiF . II. Optical studies.//Phys. Rev. -1963.-v. 130.-Г2. -p. 512-516. 29. McClure D.S.//Advances in the chemistry of the coordina- tion compounds./ed. by S. Eirschner. -New York: Macmillan Co.-1961. 30. Yamatera H. On the absorption spectra of hexammine- cobalt(III) and related complexes. II. Theoretical study on shifting and splitting of the first and the second band due to substitution of ligands.//Bull. Chem. Soc. Jpn. -1958.- v. 31.-Г1.-p. 95-108. 31. George p. , McClure D.S. The effect of inner orbital splitting on the thermodynamic properties of transition metal compounds and coordination complexes.//Progr. Inorg. Chem. -1959.-v. 1.-p. 381-463.

40. Cotton F.A. Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. Fourth edition. -New York: Wiley.-1980. 41. Wolfsberg M., Helmholz L. The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions MnO , CrO , and ClO . //J. Chem. Phys. -1952.-v. 20.-Г5.-p. 837-843.

59. Roothaan C.C.J.

64. Veillard A., Demuynck J. Transition metal compounds. //Applications of electronic structure theory./Ed. by H.F.Schaefer III. -New York, London: Plenum Press.-1977.- p. 187-222.

441. 125. Watson R.E. Iron series Hartree-Fock calculations. II. //Phys. Rev. -1960.-v. 119.-Ґ6.-p. 1934-1939.

442. 143. Фишер-Яльмарс И. Полуэмпирические параметры в теории молекулярных орбиталей.//Современная квантовая химия/ под ред. А.М. Бродского, В.В. Толмачева. - М.:"Мир", 1968. -т.1. -С.206-217.

443. 144. de Brouckere G. Molecular orbital studies of some tran- sition metal complexes.//Theoret. Chim. Acta. -1970.-v. 19. -Ґ4.-p. 310-325.

444. 145. Di Sipio L., Tondello E., De Michelis G., Oleari L. Semiempirical molecular orbital theory. The one-center quantities for the first and second transition series.//Chem. Phys. Lett. -1971.-v. 11.-Ґ3.-p. 287-289.

445. 147. Böhm M. C. Electron correlation in weakly coupled transition metal dimers: Bimetallocenylenes and Bimetallocenes. //Theoret. Chim. Acta. -1981.-v. 60.-Ґ3.-p. 233-268.

152. Demuynck J., Veillard A., Wahlgren U. Bonding, spectra, and geometry of the tetrachlorocuprate ion CuCl . An ab initio LCAO-MO-SCF calculation.//J. Am. Chem. Soc. -1973. -v. 95.-Ґ17.-p. 5563-5574. 153. Johansen H. SCF LCAO MO calculation for MnO .//Chem. Phys. Lett. -1972.-v. 17.-Ґ4.-p. 569-573. 154. Гринвальд И.И., Вышинский Н.Н., Жидомиров Г.М., Абронин И.А., Золотухин А.В. Расчет металлоценов элементов 3d-переходного ряда

методом ППДП.//Ж. структ. химии. -1979. -т.20.-Ґ5.-С.802-808. 155. Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. -М.:"Наука". -1979. -344 с. 156. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. - М.: "Мир".-1983.-т.2. 332 с.

157. Shavitt I. The method of configuration interaction. //Methods of Electronic Structure Theory./ed. by H.F.Schaefer III. -New York-London: Plenum Press.-1977.-p. 189-275. 158. Цюлике Л. Квантовая химия. - М.: "Мир".-1986. 512 с. 159. Cederbaum L.S. Direct calculation of ionization poten- tials of closed-shell atoms and molecules.//Theoret. Chim. Acta. -1973.-v. 31.-Ґ3.-p. 239-260. 160. Nerbrant p. -O. Application of many-body Green's func- tions to the calculation of molecular ionization potentials. //Int. J. Quantum Chem. -1975.-v. 9.-Ґ5.-p. 901-916. 161. Bohm M.C., Gleiter R. A Green's function approach to the photoelectron spectrum of bis(p-allyl)nickel.//Theoret. Chim. Acta.-1980.-v. 57.-Ґ4.-p. 315-321. 162. Bohm M.C., Gleiter R. The electronic structure and the He(I) photoelectron spectrum of bis(p-pentadienyl)dinickel. //Chem. Phys. -1982.-v. 64.-Ґ2.-p. 183-191. 163. Taylor D.A., Hiller I.H., Vincent M., Guest M.F., Macdowell A.A., Von Niessen W., Urch D.S. The valence ioniza- tion energies of Ni(CN) studied by X-ray emission spectroscopy and by an ab initio Green's function calculation. //Chem. Phys. Lett. -1985.-v. 121.-Ґ6.-p. 482-484. 168. Hubbard J., Rimmer D.E., Hopgood F.R.A. Weak covalency in transition metal salts.//Proc. Phys. Soc. -1966. -v. 88. -p. 13-36. 169. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. - Киев: "Наукова думка". -1970.-т.2.-522 с. 170. Parr R.G., Ellison F.O., Lykos p. G. Generalized antisym- metrized wave functions for atoms and molecules.//J. Chem. Phys. -1956.-v. 24.-Ґ4.-p. 1106. 171. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. -М.: "Мир".-1972. 380 с.

173. Ballhausen C. J. Approximate methods for the electronic structures of inorganic complexes.// Semiempirical methods of electronic structure calculation. Part B: Applications./ ed. by G. A. Segal. -New York-London: Plenum Press.-1977.-p. 129- 162.

446. 174. Oleari L., Di Sipio L., De Michelis G. The evaluation of the one-centre integrals in the semi-empirical molecular orbital theory.//Mol. Phys. -1966.-v. 10.-No.2.-p. 97-109.

447. 175. Moore C.E. Atomic energy levels. - Circular of the National Bureau of Standards 467. -v. 1, 1949. -v. 2, 1952.

448. 178. Otsuka J. Electrostatic interaction of d systems in tetragonal fields. // J. Phys. Soc. Japan. -1966.-v. 21.-No.4. -p. 596-620. 179. Barraclough C.G., Cockman R.W., O'Donnell T.A., Snare M.J. Electronic spectra of the solvated cations of chromium (III) and manganese(II) in anhydrous hydrogen fluoride. //Inorg. Chem. -1988.-v. 27.-No.24.-p. 4504-4507. 180. Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions./ed. by L.E. Sutton. - London: Chemical Society.-1958. 181. Hatfield W.E., Piper T.S. Distortions about six- coordinate ferrous ion//Inorg. Chem. -1964. -v. 3.-No.9. -p. 1295-1298. 182. Ferguson J., Wood D.L., Knox K. Crystal-field spectra of d , d ions. II. KCoF , CoCl , CoBr , and CoWO .//J. Chem. Phys. -1963.-v. 39.-No.4.-p. 881-889. 183. Pappalardo R. Ligand field theory and the absorption spectra of MnCl and MnBr .//J. Chem. Phys. -1959.-v. 31. -No.4.-p. 1050-1061.

184. Putnik C.F., Cole G.M. Jr., Garrett B.B., Holt S.L. Physical properties of linear-chain systems. III. Absorption spectra of RbFeBr , CsFeBr , RbFeCl , CsFeCl , and CsMg Fe Cl .//Inorg. Chem. -1976.-v. 15.-No.4.-p. 826-832. 185. Palmer R.A., Yang M.C.-L., Hempel J.C. Electronic struc- ture of the tris(ethylenediamine)manganese(II) ion.

Circular and linear dichroism and electron paramagnetic resonance spectra of Mn(en) (NO) .//Inorg. Chem. -1978. -v. 17.-No.5. -p. 1200-1203. 186. Ackerman J., Fouassier C., Holt E.M., Holt S.L. The 5 crystal spectra of nickel(II) chloride and Ni(II) bromide. //Inorg. Chem. -1972.-v. 11.-No.12.-p. 3118-3122. 187. Montgomery H., Lingafelter E. C. The crystal structure of Tutton's salts. I. Zinc ammonium sulfate hexahydrate. //Acta Cryst. -1964.-v. 17.-No.10.-p. 1295-1299. 188. Luz Z., Shulman R.G. Proton magnetic resonance shifts in aqueous solutions of paramagnetic metal ions.//J. Chem. Phys. -1965.-v. 43.-No.10.-p. 3750-3756. 189. Herzberg G. Electronic spectra of polyatomic molecules. - New-York: Van Nostrand.-1966. 190. Larkworthy L.F., Murphy J.M., Patel K.C., Phillips D.J. Vanadium(II) chemistry. Part I. Magnetic and spectroscopic investigations of the sulphate and double sulphates. //J. Chem. Soc. (A). -1968.-No.12.-p. 2936-2938.

191. Cotton F.A., Meyers M.D. Magnetic and spectral proper ties of the spin-free 3d systems iron(II) and cobalt(III) in cobalt(III) hexafluoride ion: probable observation of dynamic Jahn-Teller effects.//J. Am. Chem. Soc. -1960. -v. 82. -No.19.-p. 5023-5026. 192. Heidt L.J., Koster G.F., Johnson A.M. Experimental and crystal field study of the absorption spectrum at 2000 to 8000 A of manganous perchlorate in aqueous perchloric acid. //J. Am. Chem. Soc. -1958.-v. 80.-No.24.-p. 6471-6477. 193. Jorgensen C.K. Spectroscopy of transition-group complex- es.//Adv. Chem. Phys. -1963.-v. 5.-p. 33-146. 194. Bose A., Chatterjee R. Orthorhombic crystalline field theory of Ni 6H O complex.//Proc. Phys. Soc. -1963. -v. 82.-Pt I.-No.525.-p. 23-32. 195. Knetsch D., Groeneveld W.L. Alcohols as ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal ha- lides.//Inorg. Chim. Acta. -1973.-v. 7.-No.1.-p. 81-87. 196.

Jorgensen C.K. Comparative crystal field studies of some ligands and the lowest singlet state of paramagnetic nickel(II) complexes.//Acta Chem. Scand. -1955. -v. 9.-No.8. -p. 1362-1377. 197. Muller A., Christophliemk p. , Tossidis I. Structur ther- misches Verhalten und Eigenschaften von Tetramminkobalt(II)- Perrhenat [Co(NH)](ReO) ; Elektronen- und Schwingungs- spektren sowie magnetische Eigenschaften des [Co(NH)] - Kations.//J. Mol. Struct. -1973.-v. 15.-No.2.-p.289-299.

198. Hillier I.H., Kendrick J., Mabbs F.E., Garner C.D. An ab initio calculation of the bonding, excited states, and g- value of tetrachlorocobaltate(II), (CoCl) .//J. Am. Chem. Soc. -1976.-v. 98.-No.2.-p. 395-397.

201. Vala M.T., Ballhausen C.J., Dingle R., Holt S.L. Tetrahedral transition-metal complex spectra. Optical spectra of tetrahalomanganates(II).//Mol. Phys. -1972.-v. 23.-No.2. -p. 217-234. 202. Алимарин И.П., Шленская В.И., Ефременко О.А. Электронные спектры поглощения гексааква- и гексагалогенидных комплексов родия(III) в водных растворах.//Ж. неорг. химии. -1970.-т.15. -Ґ4.-С.1040-1045. 203. Cotton F.A., Goodgame D.M.L., Goodgame M. The electronic structure of tetrahedral Cobalt(II) complexes.//J. Am. Chem. Soc. -1961.-v. 83.-No.23.-p. 4690-4699. 204. Goodgame D.M.L., Goodgame M., Cotton F.A. Electronic spectra of some tetrahedral Ni(II) complexes.//J. Am. Chem. Soc. -1961.-v. 83.-No.20.-p. 4161-4167. 205. Day p. , Jorgensen C.K. A simple molecular orbital model of transition-metal halide complexes.//J. Chem. Soc. -1964. -No.12,Suppl.2.-p. 6226-6234. 206. Islam N., Islam M.R., Ahmad S., Waris B. Optical spectra and the free-volume model for the transport behavior of glass-forming melts.//J. Am. Chem. Soc. -1975. -v. 97. -No.11.-p. 3026-3032.

211. Hare C.R., Ballhausen C.J. Polarized crystal spectra of Ni(NH) (NCS) and Ni(NH) (NO) .//J. Chem. Phys. -1964. -v. 40.-No.3.-p. 792-795. 212. Kurzak K., Kolkowicz A. The solution electronic absorp- tion spectra of low-symmetry mixed ligand complexes - III. Bromochlorotetrakis(pyridine)nickel(II) in chloroform. //Spectrochim. Acta. -1990.-v. 46A.-No.8.-p. 1231-1237.

449. L. Cambi, A. Gagnasso. Atti. Accad. Naz. Lincei. 1931, 13, 809.
L. Cambi, L. Szegő. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1931, 64, 2591; ibid., 1933, 66, 656.
L. Cambi, L. Szegő, A. Cagnasso. Atti. Accad. Naz. Lincei. 1932a, 15, 226; ibid. 1932b, 15, 329.

450. O. Kahn, J. Kröber, C. Jay. Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording. Adv. Mater., 1992, 4, 718-728.

451. W.A. Baker, H.M. Bobonich. Magnetic properties of some high-spin complexes of iron(II). Inorg. Chem., 1964, 3, 1184-1188.

452. E. Buhks, G.Navon, M.Bixon, J.Jortner// J.Am.Chem.Soc.1980. V.**102**. p. 2918

453. E.König, H.Ritter, B.Kulshreshtha // Chem.Rev.1986. V.**82**. p. 117

454. p. Gütlich, J.Jung, H.Goodwin // in Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices. / Eds. E. Coronado, p. Delhaés, D. Gatteshi, J. Miller. Kluwer A.p. , 1996. Pp. 327-379

455. p. S. Bagus, U. Wahlgren. Mol. Phys. 33, 641 (1977); H. Johansen, U. Wahlgren. Mol. Phys. 33, 651 (1977).

456. G.J.M. Janssen, W.C. Nieuwpoort. Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 22, 679 (1988); G.J.M. Janssen, W.C. Nieuwpoort. Phys. Rev. B 38, 3449 (1988).

457. А.Л. Чугреев, И.А. Мисуркин. Ж. Физ. Хим. 71, 1048 (1997).

458. K.W. Belazy. J. Phys. Chem. Sol. 38, 671 (1977).

459. W. Low, G. Rosengartin. in: *Paramagnetic Resonance.* p. 314. W. Low. Ed. (AP, NY, 1963)

460. X.-Y. Kuang. Phys. Rev. B 37, 9719 (1988).

461. Th. Schedel-Niedrig, W. Weiss, R. Schlögl. Phys. Rev. B 52, 17499 (1995).

462. A. Hjortrsberg, J.T. Vallin, F.S. Ham. Phys. Rev. B 37, 3196 (1988).

463. p. A. Cox, A.A. Williams. Surf. Sci. 152, 791 (1985).

464. J.J. Alexander, H.B. Gray // J. Am. Chem. Soc. 1968. V.90. p. 4260.

465. B.I. Swanson, R.R. Ryan // Inorg. Chem. 1973. V.12. p. 283.

466. C.K. Jørgensen // Adv. Chem. Phys. 1963. V.5. p. 33.

467. A.B.p. Lever. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier. 1984.

468. E.Alter, R.Hoppe // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V.412. p. 110.

469. G.C. Allen, G.A.M. El-Sharkawy, K.C. Warren // Inorg. Chem. 1971. V.11. p. 2538.

470. V.H. Bode, E.Voss // Z. anorg. allg. Chem. 1957. V.290. p. 1.

471. T.Fleischer, R.Hoppe // J. Fluor. Chem. 1982. V.19. p. 529.

472. W.E. Hatfield, R.C. Fay, C. E. Pfluger, T. S. Piper // J. Am. Chem. Soc. 1963. V.85. p. 265.

473. G.Friedrich, H.Fink, H.J. Seifert // Z. anorg. allg. Chm. 1987. V.548. p. 141.

474. R.A. Lalanette, N.Elliot, I. Bernal // J. Cryst. Mol. Struct. 1972. V.2. p. 143.

475. V.G. Meyer // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V.436. p. 87.

476. F.A. Cotton, C.K. Fair, G.E. Lewis // J. Am. Chem. Soc. 1984. V.106. p. 5319.

477. M. Epple, W. Massa // Z. anorg. allg. Chem. 1978. V.444. p. 47.

478. N.J. Hair, J.K. Beattie // Inorg. Chem. 1977. V.16. p. 245.

479. H. Lynton, p. Y. Siew // Canad. J. Chem. 1973. V.51. p. 227.

480. W. Clegg // Acta Cryst. B 1976. V.32. p. 2907.

481. D.R. Schröder, R.A. Jacobson // Inorg. Chem. 1973. V.12. p. 210.

482. S. Jagner, E. Ljungström, N.G. Vannerberg // Acta Chem Scand. 1974. V.28. p. 623.

483. N.G. Vannerberg // J. Am. Chem. Soc. 1972. V.26. p. 2863.

484. I. Shavitt. The Method of Configuration Interaction, in Methods of Electronic Structure Theory. Ed. H.F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977.

485. A. Derecskei-Kovacs, D.E. Woon and D.S. Marynick. Int. J. Quantum. Chem., 1997, V. 61, p. 67.

486. J.M. Cullen. Int. J. Quantum. Chem., 1995, V. 55, p. 97.

487. Levy B., Berthier G. Generalized Brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories. // Int. J. Quantum Chem. - 1968. - v. 2. - No 2. - p. 307-319.

488. Hoyland J.R. Ab initio bond-orbital calculations. I. Application to methane, ethane, propane, and propylene. // J. Am. Chem. Soc. - 1968. - v. 90. - No 9. - p. 2227-2232.

489. Slater J.C. Directed valence in polyatomic molecules. // Phys. Rev. - 1931. - v. 37. - No 5. - p. 481-489. systems. // Int. J. Quantum Chem. - 1999. - v. 74. - No 2. - p. 223-229.

490. Maksić Z.B., Eckert-Maksić M. Correlation between the acidity and hybridization in nonconjugated hydrocarbons. // Tetrahedron. - 1969. - v. 25. - No 20. - p. 5113-5114.

491. Shen M., Schaefer H.F. III, Liang C., Lii J.-H., Allinger N.L., Schleyer p. R. Finite T_d symmetry models for diamond: From adamantane to superadamantane ($C_{35}H_{36}$). // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - v. 114. - No 2. - p. 497-505.

492. Herman M.F., Freed K.F., Yeager D.L. Analysis and evaluation of ionization potentials, electron affinities, and excitation energies by the equation of motion - Green's function method. // Adv. Chem. Phys. - 1981. - v. 48. - p. 1-69.

493. Pauzat F., Ridard J., Millié Ph. Ab initio calculation of the first ionization potential in linear alkanes using exciton theory. // Mol. Phys. - 1972. - v. 24. - No 5. - p. 1039-1049.

494. Potts A.W., Price W.C. Photoelectron spectra of methane, silane, germane, and stannane. // Proc. Roy. Soc. Lond. - 1971. - v. A326. - p. 165-179.

495. Овчинников А.А. Автолокализованное дырочное состояние в парафиновых углеводородах. // Журн. структурной химии. - 1965. - т. 6. - No 2. - с. 291-294.

496. p. R. Surjan, I. Mayer and I. Lukovits. Phys. Rev. A, 1985, V. 32, p. 749.

497. G. Stollhoff and p. Fulde. J. Chem. Phys., 1980, V. 73, p. 4548.

498. K. Rosciszewski, M. Chaumet and p. Fulde. Chem. Phys., 1990, V. 143, p. 47.

499. G. Monard, M. Loos, V. Thery, K. Baka and J.-L. Rivail. Int. J. Quantum Chem., 1996, V. 58, p. 153.

500. R. Colle, A. Fortunelli and O. Salvetti. J. Chem. Phys., 1984, V. 80, p. 2654.

501. W. von Niessen. Theor. Chim. Acta, 1973, V. 31, p. 111.

502. W. Kutzelnigg, in Localization and delocalization in quantum chemistry, Eds. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner and J.p. Malrieu, Vol I, Reidel, Dordrecht, 1976.

503. V. Magnasco and A. Perico. J. Chem. Phys., 1967, V. 47, p. 971.

504. T.L. Gilbert. Phys. Rev. A, V. 6, p. 580.

505. J.p. Daudey. Chem. Phys. Lett., 1974, V. 24, p. 574.

506. R. Ponec and K. Jug. Int. J. Quantum Chem., 1996, V. 60, p. 75.

507. p. C. Hiberty and C. Leforestier. J. Am. Chem. Soc., 1978, V. 100, p. 2012.

508. D. Neisius and G. Verhangen. Chem. Phys. Lett., 1981, V. 78, p. 147.

509. M.L. Huggins. J. Am. Chem. Soc., 1953, V. 75, p. 4123.

510. J.H. Lether. J. Chem. Phys., 1971, V. 54, p. 3215.

511. I. Mayer and p. R. Surjan. Localization and delocalization. II. Role of overlap in interbond interactions. // J. Chem. Phys. - 1984. - v. 80. - No 11. - p. 5649-5658.

512. R. Cambi, G. Ciullo, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni and A. Sergio, Chem. Phys. Lett., 1981, V. 80, p. 295.

513. DaudeyClaverierMalrieu

514. S.L. Altmann, Rotations, quaternions and double groups. Oxford Scientific Publications, Clarendon Press, Oxford University Press: NY 1986; A.V. Berezin, Yu.A. Kurochkin, and E.A. Tolkachev, Quaternions in relativistic physics. Nauka i Tehnika, Minsk, 1989 [in Russian].

515. E. Cartan, Leçons sur la théorie des spineurs. Paris, 1938. Э/ Картан. Теория спиноров. Гос. Изд. Ин. Лит. 1947 Москва, 223 с.

516. J.M. Kennedy and C.E. Schäffer. Inorg. Chem. Acta. 252 (1996) 185 - 194.

517. J. Tomasi, G. Alagona, R. Bonaccorsi, C. Ghio, and R. Cammi in Theoretical Models of Chemical Bonding, Part III, Z.B. Maksić Ed., Springer, Heidelberg, 1989, p. 545.

518. A.C. Wahl and G. Das, in Modern Theoretical Chemistry v. 3: Methods of Electronic Structure Theory, H.F. Schaefer III Ed., Plenum Press NY and Lond., 1977.

519. Cohen, N.; Benson, S. W. Chem Rev 1993, 93, 2419.

520. Brooks B.R.; Bruccoleri R.E.; Olafson B.D.; States D.J.; Swaminathan S.; Karplus M. J Comp Chem, 1983, **4**, 187.

521. Jorgensen W.L.; Tirado-Rives J. J Amer Chem Soc, 1988, **110**, 1657.

522. MM4

523. AMBER

524. Tyablikov (in Russian).

525. Zubarev (in Russian).

526. A.A. Abrikosov, L.p. Gor'kov, and I.E. Dzyaloshinskii. Methods of quantum field theory in statistical physics. 2-nd edition, Dobrosvet, Moscow 1998 (in Russian).

527. A.C. Hurley, J. Lennard-Jones, and J.A. Pople Proc. Roy. Soc. A 1953, **220**, 446.

528. Allinger N.L.; Yuh Y.H.; Lii J.-H. J Amer Chem Soc, 1989, **111**, 8551.

529. Wu, W. and McWeeny, R. J Chem Phys 1994, **101**, 4826.

530. Landis

531. Naleway C.A., Schwartz M.E. J. Am. Chem. Soc. 1973, **95**, 3235.

532. Hoffmann R. J. Chem. Phys. 1963

533. N.L. Allinger, K. Chen, J.-H. Lii. J Comp Chem 17 (1996) 642 - 668; N. Nevins, K. Chen, N.L. Allinger. *ibid.* 17 (1996) 669 - 694; N. Nevins, J.-H. Lii, N.L. Allinger. *ibid.* 17 (1996) 695 - 729; N. Nevins, N.L. Allinger. *ibid.* 17 (1996) 730 - 746; N.L. Allinger, K. Chen, J.A. Katzenellenbogen, S.R. Wilson, G.M. Anstead. *ibid.* 17 (1996) 747 - 755.

534. C. Millot, Dehez. J Comp Meth Sci Eng 2 (2002) 451 - 456.

535. J. Golebiowski, V. Lamare, M.T.C. Martins-Costa, C. Millot, M.F. Ruiz-López. Chem Phys 272 (2001) 47 - 59.

536. M. Möllhoff and U. Sternberg J Mol Model 7 (2001) 90-102.

537. U. Sternberg, F.-T. Koch, M.Bräuer, M. Kunert, and E. Anders. J Mol Model 7 (2001) 54-64.

538. M. Fuxreiter, Ö. Farkas, and G. Náray-Szabó. Protein Engineering (1995) 8, 925 - 933.

539. R. Cini, D.G. Musaev, L.G. Marzilli, K. Morokuma. J Mol Struct THEOCHEM 392 (1997) 55 - 64.

540. Morokuma K. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. p. 3110.

541. O.L. Malta, H.J. Batista, L.D. Carlos. Chem Phys 282 (2002) 21 - 30.

542. J. Kozelka, in Metal Ions in Biological Systems, v. 33, A. Sigel and H. Sigel Eds., Marcel Dekker Inc, New York, Basel, Hong Kong, 1996, p. 1.

543. 15. Van Vleck J.H. The group relation between the Mulliken and Slater-Pauling theories of valence.//J. Chem. Phys. -1935.-v. 3.-No.12.-p. 803-806.

544. 16. Van Vleck J.H. Valence strength and magnetism of complex salts.//J. Chem. Phys. -1935.-v. 3.-No.12.-p. 807-813.

545. 17. Owen J. The colours and magnetic properties of hydrated iron group salts, and evidence for covalent bonding. //Proc. Roy. Soc. A. -1955.-v. 227.-No.1169.-p. 183-200.

546. V.I. Pupyshev, N.F. Stepanov. in Modern Problems of Physical Chemistry. v. 11, Moscow State University Publishers, Moscow, 1979 [in Russian].

547. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.

548. S. Shaik, A. Shurki. Angew Chem Int Ed 38 (1999) 586 - 625.

549. CECAM-NSF Meeting on hybrid quantum and classical methods for the simulation of biopolymers // Eds. M.Field, J.Guo / Int. J. Quant. Chem. 1996. V.**60**. N.6

550. Л.Ландау, Е.Лифшиц Статистическая физика, ч.1. М.: Наука, 1996

551. 43. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. -New York: Holt, Rinehart and Winston.-1976.-Chap.17.

552. Stewart J.J.p. // J. Comput. Chem. 1989. V.10. p. 221.

553. Н.Н. Вайнберг hDThesis

554. С. Беран, Р. Заградник, Кинет. Катал. 1977, 18, 359.

555. Griffith J.S. The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups, Prentice Hall, London, 1962.

556. 41. Wigner E. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1927) 327;

557. Laidler K.J. The Chemical Kinetics of Excited States. Clarendon Press, Oxford, 1955.

558. 42. Ingold K.V. Acc. Chem. Res. 2 (1969) 1;

559. Ingraham L.L. and Meyer D.L. Biochemistry of Dioxygen. Plenum Press, *NY*, 1985.

560. 43. Meunier B. Chem. Rev. 92 (1992) 1411.

561. 44. Pudzianowski A.T. and Loew G.H. J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 5443;

562. Pudzianowski A.T. and Loew G.H. J. Mol. Catal. 17 (1982) 55.

563. 45. Gordon A.J. and Ford R.A. The Chemist's Companion. J. Wiley, 1972.

564. Merriam J.S., Perumareddi J.R. Polarized electronic spectra and electronic energy levels of some tetragonal Nickel(II) complexes.//J. Phys. Chem. -1975. -v. 79.-No.2. -p. 142-149.

565. p. M. Morse, H. Feshbach. Methods of theoretical physics. Vols. 1,2 NY, McGrow-Hill (1953); Ф.М. Морс, Г. Фешбах. Методы теоретической физики. Т. 1,2 М.: ИЛ 1958, 1960.

566. W. Miller. Symmetry and separation of variables. Reading, Addison-Wesley (1977); У. Миллер. Симметрия и разделение переменных. М. Мир (1981).

567. R.D. Richtmyer. Principles of advanced mathematical physics. Vols. 1,2 NY *et al.* Springer (1978,1981); Р. Рихтмайер. Принципы современной математической физики. М.: Мир (1982, 1984).

568. В.И. Арнольд. Математические методы классической механики. М.: 1979.

569. L. Zülicke. Quantenchemie. Band 1. Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin 1973. (есть русский перевод: Л. Цюлике. Квантовая химия т. 1 М.: Мир, 1976).

570. p. R. Bunker. Molecular Symmetry and Spectroscopy. AP NY 1979. (есть русский перевод: П.Р. Банкер. Молекулярная симметрия и спектроскопия. М.: Мир, 1982).

571. А.В. Лузанов.

572. V.A. Fock. Z. Phys.

573. W. Kutzelnigg. Pair Correlation Theories, in Methods of Electronic Structure Theory. Ed. H.F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977.

574. W. Kutzelnigg and S. Vogtner. Int. J. Quantum Chem., 1996, V. 60, p. 235.

575. J. Čižek. J. Chem. Phys., 1966, V. 45, p. 4256.
J. Čižek and J. Paldus, Int. J. Quantum. Chem., 1971, V. 5, p. 359.

576. O. Sinanoğlu. J. Chem. Phys., 1962, V. 36, p. 706.
O. Sinanoğlu. J. Chem. Phys., 1962, V. 36, p. 3198.

577. W. Kutzelnigg Electron Correlations and Electron Pair Theories Fortscht. Chem. Forsch. 41 (1973) 31 - 73.

578. C.F. Bender and E.R. Davidson. J. Chem. Phys., 1967, V. 47, p. 360.

579. W. Meyer. Theor. Chim. Acta, 1974, V. 35, p. 277.

580. В.А. Фок, М.Г. Веселов, М.И. Петрашень. 1940. ЖЭТФ. Т. 10. С. 723; В.А. Фок. 1950. ДАН СССР. Т. 73. С. 735.

581. A.C. Hurley, J.E. Lennard-Jones and J.A. Pople. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1953, V. 220, p. 446.

582. J.M. Parks and R.G. Parr. J. Chem. Phys., 1958, V. 28, p. 335.

583. K.J. Miller and K. Ruedenberg. J. Chem. Phys., 1968, V. 48, p. 3414.

584. O. Sinanoglu. Adv. Chem. Phys., 1964, V. 6, p. 315.

585. S. Wilson. J. Chem. Phys., 1976, V. 64, p. 1692.

586. I. Roeggen. J. Chem. Phys., 1983, V. 78, p. 2485.

587. I. Roeggen. Int. J. Quantum Chem., 1982, V. 22, p. 149.

588. W.J. Hunt, p. J. Hay and W.A. Goddard. J. Chem. Phys., 1972, V. 57, p. 738.

589. W.A. Goddard III and R.C. Ladner. J. Am. Chem. Soc., 1971, V. 93, p. 6750.

590. H. Primas. Separability in many electron systems. in Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures ed. by O. Sinanoğlu. AP NY 1965; есть русский перевод п. ред. А Толмачева Современная квантовая химия в двух томах.

591. Kaplan Межмолекулярные взаимодействия

592. 44. Richardson J.W., Vaught D.M., Soules T.F., Powell R.R. Electron delocalization and spectra of transition metal fluorides.//J. Chem. Phys. -1969.-v. 50.-No.8.-p. 3633-3634.

593. 45. Moskowitz J.W., Hollister C., Hornback C.J., Basch H. Self-Consistent-Field study of the cluster model in ionic salts. I. NiF .//J. Chem. Phys. -1970.-v. 53.-No.7.-p. 2570- 2580.

594. Larsson S., Vinikka E.-K., De Siquerra M.L., Connolly J.W.D. The electronic structure of octahedral transition metal halides as calculated by the multiple scattering method.//Int. J. Quant. Chem. Symp. -1974.-No.8.-p. 145-160.

595. Larsson S., Connolly J.W.D. Spin and bonding properties and optical spectra of octahedral transition metal complexes using the multiple scattering Xα method.//J. Chem. Phys. -1974.-v. 60.-No.4.-p. 1514-1521.

596. . Parameswaran T., Ellis D.E. Photoelectron and optical spectra of TiCl and VCl .//J. Chem. Phys. -1973.-v. 58. -No.5.-p. 2088-2095.

597. Whangbo M.-H., Hoffmann R. The band structure of the tetracyanoplatinate chain. // J. Am. Chem. Soc. -1978.-v. 100. -No.19.-p. 6093-6098.

598. Hoffmann R., Shaik S., Scott J.C., Whangbo M.-H., Foshee M.J. The electronic structure of $NbSe_3$ .//J. Solid State Chem. -1980.-v. 34.-No.2.-p. 263-269.

599. Hughbanks T., Hoffmann R. Molybdenum chalcogenides: clusters, chains, and extended solids. The approach to bonding in three dimensions.//J. Am. Chem. Soc. -1983.-v. 105.- No.5.-p. 1150-1162.

600. Коньков К.А. Квантовохимические расчеты спектральных и кислотно-основных свойств металлокомплексов азапорфиринов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.-М., 1987.

601. p. -O. Löwdin. J. Chem. Phys. 35 (1961) 78.

602. 115. Clack D.W., Farrimond M.S. Molecular orbital calcula- tions on transition-metal complexes. Part II. Hexa-aquometal (II) and hexa-aquometal (III) ions.//J. Chem. Soc. (A). -1971.-No.2.-p. 299-304.

603. Hilal R. On the electronic structure of transition-metal complexes. I. An INDO-MO investigations of some octahedral complex ions. // Int. J. Quantum Chem. -1985. -v. 28.-No.6. -p. 877-888.

604. J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J. Allen. Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985).

605. W.A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids* (Freeman, San Francisco, 1990).

606. A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C.A. Ventrice, K. Al Shamery, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund. Chem. Phys. Lett. 210, 10 (1993).

607. A. Gorschlüter, H. Merz. Phys. Rev. B 49, 17293 (1994).

608. 7. T.L. Allen, H. Shull. J. Chem.Phys. 35 (1961) 1644.

609. 9. E.A. Hylleraas. Z. Phys. 63 (1930) 771.

610. В.А. Фок. ДАН СССР 73 (1950) 735.

611. 34. p. Fulde. Electron Correlations in Molecules and Solids. Springer-Verlag, 1993. -c.78-122.

612. J.E. Lennard-Jones. Proc. Roy. Soc. London, 1949, A198, p. 114.

613. G. Del Re. Theor. Chim. Acta, 1963, V. 1, p. 188.

614. L. Pauling. J. Am. Chem. Soc., 1931, V. 57, p. 1367.

615. K. Freed. Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. p. 181; *ibid.* 1972. V. 15. p. 331.

616. p. Surján. Top Curr Chem 203 (1999) 64 - 88.

617. T.A. Halgren. J Comp Chem 17 (1996) 490 - 519; *ibid.* 17 (1996) 520 - 552; *ibid.* 17 (1996) 553 - 586; T.A. Halgren, R.B. Nachbar. *ibid.* 17 (1996) 587 - 615; *ibid.* 17 (1996) 516 - 641.

618. T.R. Cundari. Molecular modeling of d- and f-block metal complexes. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. - 1998. - p. 2771 - 2776.