

УДК 543.539.1:541

ФРАГМЕНТНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ОЧЕНЬ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2008 Л.А. Грибов*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 27 июня 2006 г.**С доработки — 4 июня 2007 г.*

Предлагается простой метод формирования энергетической матрицы для задачи об электронных состояниях молекулярных систем любого размера, состоящих из отдельных крупных достаточно стабильных по своим характеристикам фрагментов. Показано, что соответствующие данные о фрагментах могут записываться в форме, позволяющей копировать их в банках. В результате процесс определения отвечающих электронным движениям уровней энергии и собственных функций по своей логике становится аналогичным привычному приему "сшивки" молекулы из фрагментов.

Ключевые слова: сложные молекулы, электронные состояния, фрагментарность.

Характерной особенностью современной химии является быстро возрастающий интерес к исследованию и использованию для различных целей очень крупных молекул (молекулярных систем) с числом атомов до нескольких сотен. В таких объектах появляются свойства, не столь уж детально изученные на предшествующих этапах развития науки о микромире.

Новая ситуация предъявляет и новые требования к теории, которая должна обеспечить возможность компьютерного анализа свойств молекулярных объектов практически без ограничений на их размеры. Фундаментальное положение всей теории строения и свойств сложных молекулярных структур, которое является обобщением громадного эмпирического материала, состоит в том, что подавляющее число соединений можно "собрать" из составных достаточно крупных фрагментов относительно слабо меняющихся при такой сборке.

В свое время этот факт был использован Паулингом при формулировке знаменитой теории резонанса [1, 2], где впервые волновая функция сложного объекта представлялась ЛК базовых функций. Другое дело, что сами базовые функции оказались непригодными при проведении конкретных расчетов. Общая идея, однако, оказалась плодотворной, что и привело, в свою очередь, к общеизвестному подходу ЛКАО. На этой основе и построено все здание современной теории строения и свойств молекулярных объектов.

Бросается в глаза, однако, что переход к очень сложным структурам ведет, во-первых, к нерациональному увеличению числа АО и резко возрастающему объему вычислений, а во-вторых, к потере при самой постановке задачи свойства фрагментирования крупного соединения. Исчезает и сама возможность копировать знания о характеристиках фрагментов в банках данных с тем, чтобы в дальнейшем каждый раз не "плясать от печки", а прямо ставить задачу о взаимодействии фрагментов.

Аналогия формы ЛКАО и ЛК базисных функций, в значительной степени связанных со свойствами фрагментов, но при этом имеющих простую математическую форму, была замечена давно. В той или иной степени соответствующий подход разрабатывался многими авторами. Упомянем лишь небольшое число публикаций на эту тему за последние годы [3—33].

* E-mail: gribov@geokhi.ru

Не ставя целью дать хотя бы краткий обзор разнообразных подходов, отметим, что во всех случаях в той или иной степени фактически предлагаются способы упрощения вычислительных процедур, связанных с оценкой вкладов интегралов перекрытия АО. Получающиеся энергетические матрицы имеют порядки, определяемые общим числом АО. При этом лишь в малой степени обсуждаются вопросы об использовании данных из предварительно созданного банка рассчитанных структур.

В настоящей работе предлагается новый подход, в котором идея увеличения размеров молекулярных структур путем перехода к ЛК функций фрагментов вообще не используется. Тем самым происходит разделение задач: предварительное формирование банка фрагментов и "сшивка" их. С самого начала предлагается формировать энергетическую матрицу, в которой учитываются лишь значимые факторы взаимодействия подструктур. Всегда для сложных систем можно указать индивидуальные молекулы — "кирпичики", "сшивка" которых дает возможность построить объединенную систему. Пусть для таких составляющих как изолированные молекулы решены обычные электронные задачи хотя бы методом Хартри—Фока. Тогда найдутся соответствующие МО, включающие и атомы Н тех связей СН, вдоль которых и производится стыковка фрагментов. Это позволяет воспользоваться условием замкнутых оболочек. Выберем все такие МО и построим новые, отличающиеся от исходных только тем, что центр АО первого фрагмента для атома Н совмещается без изменения коэффициента при АО в ЛКАО с атомом (например, углерода) второго фрагмента, который входит в соединяющую фрагменты связь.

Очевидно, такую операцию всегда можно провести, причем без всяких дополнительных вычислений. Аналогично поступим со вторым фрагментом. В результате получим набор модифицированных МО. Как бы ни были построены такие МО в виде ЛКАО, всегда можно точно найти отвечающие им значения энергий $E_k^{(A)}$ и $E_n^{(B)}$. Символы А и В относятся к фрагментам. Если пренебречь только перекрытием АО выделенного атома водорода со всеми остальными атомами фрагмента, то модифицированные МО сохраняют свою ортонормированность.

Если фрагменты А и В достаточно крупные, то в хорошем приближении можно считать, что значения уровней энергии для системы А—В есть:

$$E_{kn}^{(AB)} = E_k^{(A)} + E_n^{(B)} \approx E_i^{(AB)}.$$

Построим энергетическую матрицу решаемой задачи. Обычно это делается путем перехода по методу Ритца от дифференциального уравнения Шредингера к матричному.

Поступим иначе и будем с самого начала формировать энергетическую матрицу, не прибегая к операторной формулировке квантовой задачи. Рассуждаем следующим образом. Пусть нам известны лишь приближенные значения уровней энергии и приближенные собственные векторы, которые образуют квадратную матрицу C . Более того, столбцы такой матрицы могут быть неортогональными. Будем считать, что такие векторы все же близки к точным, т.е. матрица C близка к единичной. Выясним, какой вид должна иметь энергетическая матрица, построенная на основании данных о приближенных значениях уровней энергии и о приближенных же собственных векторах.

Образует диагональную матрицу E , считая, что ее диагональные элементы равны приближенным значениям уровней энергии. Если ограничиться только этим, то матрица собственных векторов будет единичной. Если матрица приближенных собственных векторов есть C и ее векторы считать базисными, то можно привести диагональную матрицу с приближенными значениями уровней энергии к выбранному базису. Это делается путем преобразования $H = \tilde{C}EC$, где C — матрица приближенных векторов.

Тогда для диагонального элемента энергетической матрицы имеем

$$h_{kk} = \sum_i E_i C_i^{(k)^2}.$$

Поскольку полагаем используемое приближенное решение "хорошим", то матрица C близка к единичной (с точностью до величин первого порядка малости). Тогда с точностью до величин второго порядка малости можно считать $h_{kk} = E_k$.

Недиагональные элементы равны

$$h_{kn} = \sum_i E_i C_i^{(k)} C_i^{(n)}$$

и являются малыми, так как при $i \neq k, n$ произведения $C_i^{(k)} C_i^{(n)}$ имеют второй порядок малости, а при $i = k$ или $i = n$ — первый. При решении задачи с приближенной энергетической матрицей H , что требует ее диагонализации, для уровней с существенно разными энергиями E_k, E_n ($E_k \neq E_n$) недиагональными элементами h_{kn} можно пренебречь, поскольку поправки к энергии и собственным векторам будут малы.

Для уровней с близкими значениями энергий $E_k \approx E_n$ пренебрегать величинами h_{kn} нельзя. Например, при резонансе ($E_k = E_n$) малые величины h_{kn} приводят к полному смешиванию векторов. Поэтому в квазирезонансном (или резонансном) случае имеем

$$h_{kn} = \frac{1}{2}(E_k + E_n)(C_k^{(k)} C_k^{(n)} + C_n^{(k)} C_n^{(n)}) + \frac{1}{2}(E_k - E_n)(C_k^{(k)} C_k^{(n)} - C_n^{(k)} C_n^{(n)}) + h'_{kn}.$$

Слагаемое h'_{kn} содержит элементы второго порядка малости и его можно не учитывать.

Сумма $(C_k^{(k)} C_k^{(n)} + C_n^{(k)} C_n^{(n)})$ с точностью до малых второго порядка есть скалярное произведение векторов выбранного исходного базиса, что является аналогом интеграла перекрывания базисных функций при операторном формализме. Поэтому можно записать

$$h_{kn} = \frac{1}{2}(E_k + E_n)S_{kn} + \frac{1}{2}\Delta E(C_k^{(k)} C_k^{(n)} - C_n^{(k)} C_n^{(n)}).$$

Учитывая малость величины $\Delta E = E_k - E_n$ (при резонансе $\Delta E = 0$), получаем выражение, полностью аналогичное формуле Малликена:

$$h_{kn} = \frac{1}{2}(E_k + E_n)S_{kn}.$$

Видно, что формула Малликена оказывается достаточно общей и точной, что и позволяет в дальнейшем использовать ее при формировании энергетической матрицы.

Сформируем теперь детерминантные электронные функции с молекулярными спин-орбиталями, такими, что их пространственные составляющие содержат либо только построенные описанным выше способом МО структуры А—Н, либо структуры В—Н. Общее число спин-орбиталей в формируемой детерминантной функции должно равняться числу электронов в системе А—В. Пусть оно равно N_{AB} . Легко видеть, что $N_{AB} = N_{AH} + N_{BH} - 2$. Найденные при раздельном решении задач для групп А—Н и В—Н спин-орбитали обозначим как $\varphi_m^{(AH)}$ и $\varphi_l^{(BH)}$. Тогда матрицу детерминанта, отвечающего базовой функции (аналог обычной электронной конфигурации), при решении задачи о молекуле АВ следует построить так, что каждая ее строка будет состоять из элементов вида $\varphi_m^{(AH)}(\gamma)$ или $\varphi_l^{(BH)}(\gamma)$, где γ — индекс электрона и $\varphi_m^{(AH)}$ и $\varphi_l^{(BH)}$ — представители, отобранные из всех наборов спин-орбиталей для задач А—Н и В—Н. Их число должно быть равно N_{AB} .

Спиновые множители отобранных пространственных МО в функции объединенной задачи выбираем с учетом заполнения МО в группах А—Н и В—Н. Тогда в зависимости от выбранных спиновых составляющих получим базовые функции разной мультиплетности. Совокупность базовых функций будет получаться из различных наборов МО для объектов А—Н и В—Н. Ясно, что при формировании энергетической матрицы получим квазидиагональные блоки, отвечающие функциям одной мультиплетности.

Обратим внимание на следующее. Обычно при формировании детерминантных функций используются ортонормированные МО. Это резко упрощает дальнейшие выкладки. Однако такой выбор МО не является обязательным условием. В самом деле, весь смысл использования многоэлектронных функций в форме детерминантов заключается в том, что, во-первых, такие функции антисимметричны относительно перестановок индексов электронов, а во-вторых, функция зануляется, если имеются одинаковые спин-орбитали, что необходимо для удовлетво-

рения принципу Паули. И то, и другое условие выполняется и при использовании неортогонального набора МО. В нашем случае как раз набор МО не ортогонален. Разумеется, вводимые выше детерминантные базисные многоэлектронные функции также будут неортогональными, что, однако, не мешает использовать их при решении задачи вариационным методом Ритца.

Примем диагональные элементы, отвечающие такому подходу энергетической матрицы, равными

$$E_i^{(AB)} = E_k^{(AH)} + E_n^{(BH)}.$$

Здесь $E_k^{(AH)}$ и $E_n^{(BH)}$ — суммы с учетом чисел заполнения орбитальных энергий для задач А—Н и В—Н.

Если отпираться от операторной формулировки квантовой механики (уравнение Шредингера) и считать, что базовые детерминантные функции достаточно близки к точным решениям, то, учитывая сказанное выше о свойствах элементов энергетической матрицы, можно принять недиагональные элементы равными

$$h_{ij} = \frac{1}{2}(E_i^{(AB)} + E_j^{(AB)})S_{ij},$$

где S_{ij} — соответствующий интеграл перекрытия.

Поскольку детерминанты $\Psi_i^{(AB)}$ содержат неортогонализированные молекулярные спин-орбитали, то $S_{ij}^{(AB)} \neq 0$. Возможны два варианта: $E_i^{(AB)} \gg E_j^{(AB)}$ и сильно различаются, и случай резонанса $E_i^{(AB)} = E_j^{(AB)}$ (квазивырождение). Учитывая сказанное выше о малости интегралов $S_{ij}^{(AB)}$, получим почти диагональную матрицу H с блоками второго порядка

$$\begin{bmatrix} h & h' \\ h' & h \end{bmatrix}, \quad \text{где } h = E_i^{(AB)} = E_j^{(AB)} \text{ и } h' = E_i^{(AB)}S_{ij} = E_j^{(AB)}S_{ij},$$

если пренебречь влиянием на результат диагонализации малых недиагональных элементов при значительных различиях значений $E_i^{(AB)}$ и $E_j^{(AB)}$. Сильное "смешивание" базисных функций, которое вообще не зависит от величины h и становится устойчивым уже при $h = \varepsilon$, где ε — близкая к нулю малая, возникает при резонансе. Получатся два состояния (дублет) с делокализованными функциями:

$$\Psi_{ij}^{(AB)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_i^{(AB)} \pm \Psi_j^{(AB)})$$

и энергиями $E_{ij}^{(AB)} = h \pm h'$. Этот случай отвечает значительной перестройке электронной оболочки молекулы при "сшивке" фрагментов. Заметим здесь же, что не значения уровней энергий, а именно "замешивание" электронных функций фрагментов и представляет главный интерес при изучении процессов в сложных системах.

Обратимся теперь к интегралу S_{ij} . В работах [34, 35] показано, что $S_{ij} = \det S_{MO}^{(ij)}$, где S_{MO} — квадратная матрица, составленная из интегралов перекрытия всех введенных в рассмотрение спин-орбиталей. Их отбор (одни отвечают ортогонализированным и нормированным спин-орбиталам системы А—Н, а другие — системы В—Н) приведет к тому, что среди элементов матрицы $S_{MO}^{(ij)}$ будет очень большое число нулевых. Это и позволяет выделить такую энергетическую субматрицу, которая характеризует только взаимодействия фрагментов.

Рассмотрим любую (например, первую) строку матрицы $S_{MO}^{(ij)}$. Ее элементы равны интегралам перекрытия

$$s_{1\alpha}^{(ij)} = \int \varphi_1^{(i)} \varphi_\alpha^{(j)} dV.$$

Здесь $\varphi_1^{(i)}$ и $\varphi_\alpha^{(j)}$ — соответствующие спин-орбитали в базисных функциях с индексами i и j . Индекс $\alpha = 1, 2, \dots, N_{AB}$.

Будем считать, что МО $\varphi_1^{(i)}$ есть одна из спин-орбиталей для структуры А—Н. Тогда, если эта спин-орбиталь повторяется в i -й и j -й базисных функциях, соответствующий интеграл $s_{1\alpha}^{(ij)} = 1$. Для всех остальных сочетаний произведений МО для той же группы А—Н интегралы $s_{1\alpha}^{(ij)} = 0$ в силу ортогональности МО. Для сочетаний МО $\varphi_1^{(i)}$ с МО $\varphi_\alpha^{(j)}$, относящимися к структуре В—Н, интеграл $s_{1\alpha}^{(ij)} \neq 0$ только тогда, когда при "сшивке" структур А—Н и В—Н получаются налагающиеся МО.

Если структуры А—Н и В—Н достаточно большие, то такое наложение может оказаться пренебрежимо малым. Тогда и величина S_{ij} окажется близкой к нулю и соответствующий недиагональный элемент в энергетической матрице для системы АВ можно занулить. Учтем теперь, что полностью совпадающих наборов МО для i -го и j -го детерминантов не может быть по построению. Поэтому отличия от нуля интеграла S_{ij} определяются только достаточно значимыми недиагональными элементами матрицы $S_{MO}^{(ij)}$.

Значение таких недиагональных элементов матрицы $S_{MO}^{(ij)}$ будет определяться главным образом степенью перекрытия МО в областях связей Н—А и Н—В. Таким образом, все вычисления, необходимые для формирования энергетической матрицы H , оказываются достаточно простыми. Если, к тому же, накапливать в банках данных сведения о МО типичных молекулярных фрагментов, то можно вполне использовать логику сборки крупных соединений из достаточно стабильных фрагментов.

Поскольку МО для объектов А—Н и В—Н нормированы, сразу находим, что недиагональные элементы матрицы $S_{MO}^{(ij)}$ будут существенно меньшими единицы. В самом деле, в хорошем приближении можно считать, что перекрытие выбранных МО структур А—Н и В—Н определяется только наложением АО атома Н группы В—Н на соответствующий скелетный атом группы А—Н и атома Н группы А—Н на скелетный атом группы В—Н.

Обозначим соответствующие АО для группы А—Н индексами 1 и 2 (χ_1 и χ_2) и для группы В—Н индексами 3 и 4 (χ_3 и χ_4). Считаем, что индексы 2 и 4 относятся к АО водорода. Тогда интеграл перекрытия для соответствующих МО будет равен

$$s = C_1^{(i)} C_4^{(j)} \int \chi_1 \chi_4 dV + C_2^{(i)} C_3^{(j)} \int \chi_2 \chi_3 dV + C_2^{(i)} C_4^{(j)} \int \chi_2 \chi_4 dV + C_1^{(i)} C_3^{(j)} \int \chi_1 \chi_3 dV.$$

Теперь учтем, что АО водорода всегда относится к $1s$ -состоянию и как таковая ортогональна к любой p -функции скелетного атома, если только центры таких АО совмещены. Напомним, что именно так мы и поступаем при решении задач для структур А—Н и В—Н. Тогда первые два слагаемых в выражении для s в выражениях для валентных МО исчезнут, а два вторых будут иметь смысл интеграла наложения валентных связей. Коэффициенты $C_1^{(i)}$ и др. всегда меньше единицы, как и интегралы $\int \chi_2 \chi_4 dV$ и др. Поэтому и получаем, что $s < 1$, причем в большинстве случаев значительно меньше.

Заметим, что при предельно упрощенном подходе можно вообще ограничиться только валентными МО фрагментов.

Мы рассмотрели случай "сшивки" двух фрагментов. Отметим, что предложенный подход распространяется на любое число фрагментов, причем таких, которые соединены сразу с двумя или более другими. Тогда получатся базовые объекты А—Н, В—Н, Н—С—Н и др. Детерминантные функции можно тогда построить на основе наборов МО для всех структур совершенно аналогично рассмотренному выше. Поскольку недиагональные элементы матриц $S_{MO}^{(ij)}$ во всех случаях будут малы, то вычисление S_{ij} не представляет затруднений. Выстраиваемые энергетиче-

ческие матрицы будут иметь значительно меньшую размерность, чем в обычном подходе ЛКАО. Происходит разделение задач: расчет функций фрагментов и их "сшивка". Если же учесть, что для очень крупных систем любые претендующие на высокую точность расчетные методы едва ли вообще возможны и, более того, не рациональны, так как полностью теряется наглядность и возможность интерпретации результатов, то предлагаемый подход представляется вполне приемлемым.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ НШ-5203.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паулинг Л. Природа химической связи. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947.
2. Уэлланд Дж. Теория резонанса и ее применение в органической химии. – М.-Л., 1948.
3. Kitaura K., Ikeo E., Asada T. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **313**. – P. 701.
4. Nakano T., Kaminuma T., Sato T. et al. // Ibid. – 2000. – **318**. – P. 614.
5. Kitaura K., Sugiki S.-I., Nakano T. et al. // Ibid. – 2001. – **336**. – P. 163.
6. Inadomi Y., Nakano T., Kitaura K., Nagashima U. // Ibid. – 2002. – **364**. – P. 139.
7. Komeiji Y., Nakano T., Fukuzawa K. et al. // Ibid. – 2003. – **372**. – P. 342.
8. Sekino H., Sengoku Y., Sugiki S.-I., Kurita N. // Ibid. – **378**. – P. 589.
9. Sugiki S.-I., Kurita N., Sengoku Y., Sekino H. // Ibid. – **382**. – P. 611.
10. Fukuzawa K., Kitaura K., Nakata K. et al. // Pure Appl. Chem. – 2003. – **75**. – P. 2405 – 2410.
11. Fedorov D.G., Olson R.M., Kitaura K. et al. // J. Comput. Chem. – 2004. – **25**. – P. 872.
12. Ishimoto T., Tokiwa H., Teramae H., Nagashima U. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **387**. – P. 460 – 465.
13. Fedorov D.G., Kitaura K. // Ibid. – 2004. – **389**. – P. 129 – 134.
14. Fedorov D.G., Kitaura K. // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**. – P. 2483 – 2490.
15. Mochizuki Y., Koikegami S., Nakano T. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **396**. – P. 473 – 479.
16. Mochizuki Y., Nakano T., Koikegami S. et al. // Theor. Chem. Acc. – 2004. – **112**. – P. 442 – 452.
17. Fukuzawa K., Kitaura K., Uebayasi M. et al. // J. Comp. Chem. – 2005. – **26**. – P. 1 – 10.
18. Fedorov D.G., Ishida T., Kitaura K. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**. – P. 2638 – 2646.
19. Mochizuki Y., Fukuzawa K., Kato A. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **410**. – P. 247 – 253.
20. Fedorov D.G., Kitaura K. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 134103.
21. Ikegami T., Ishida T., Fedorov D.G. et al. Proc. of Supercomputing 2005, IEEE Computer Society, 2005.
22. Nemoto T., Fedorov D.G., Uebayasi M. et al. // Comp. Biol. Chem. – 2005. – **29**. – P. 434.
23. Amari S., Aizawa M., Zhang J. et al. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2006. – **46**. – P. 221 – 230.
24. Fedorov D.G., Kitaura K., Li H. et al. // J. Comp. Chem. – 2006. – **27**. – P. 976 – 985.
25. Ishikawa T., Mochizuki Y., Nakano T. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2006. – **427**. – P. 159 – 165.
26. Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers / E.B. Starikov, J.P. Lewis, S. Tanaka. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – p. 3 – 38.
27. Shimodo Y., Morihashi K., Nakano T. // J. Mol. Str. (THEOCHEM). – 2006. – **770**. – P. 163 – 168.
28. Yasuda K., Yamaki D. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**. – P. 154101.
29. Sawada T., Hashimoto T., Nakano H. et al. // Biochem. Biophys. Res. Comm. – 2006. – **351**. – P. 40 – 43.
30. Mochizuki Y., Tanaka K., Yamashita K. et al. // Theor. Chem. Acc. – 2007. – **117**. – P. 541 – 553.
31. Fedorov D.G., Ishida T., Uebayasi M., Kitaura K. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**. – P. 2722 – 2732.
32. Мурахтанов В.В., Мазалов Л.Н., Булушева Л.Г. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 2. – С. 31 – 39.
33. Сизова О.В., Барановский В.И., Перминова Г.Б., Иванова Н.В. // Там же. – 1984. – **25**, № 3. – С. 3 – 11.
34. Gribov L.A., Maslov I.V. // J. Mol. Struct. – 2000. – **521**. – P. 107 – 120.
35. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. – М.: УРСС, 2001.