

УДК 539.15

ПРИНЦИПЫ ПОФРАГМЕНТНОГО МЕТОДА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Б. К. НОВОСАДОВ, О. Ю. НИКИТИН, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Предлагается новый метод пофрагментного расчета электронной структуры многоатомных молекул. Этот метод хорошо приспособлен для создания библиотеки стандартных фрагментов, в которой будут храниться информация об их геометрии, результаты ССП расчета фрагмента в виде матрицы коэффициентов МО ЛКАО и значений энергий орбиталей Хартри — Фока.

В современной квантовой химии разработан целый ряд эффективных методов расчета электронной структуры молекул. Однако их использование применительно к многоатомным молекулам связано с практическими трудностями, вызванными необходимостью вычисления больших числовых массивов, их хранения в памяти ЭВМ и диагонализации матриц большого порядка. Кроме того, расчет крупных систем сопряжен с накоплением ошибок округлений, он приводит к появлению систематической ошибки, которая тем больше, чем больше размер исследуемой системы. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что во многих случаях многоатомные молекулы можно приближенно представить в виде отдельных фрагментов меньших размеров, структура и свойства которых при переносе из молекулы в молекулу в значительной степени сохраняются. В молекулярной спектроскопии за такими фрагментами закрепило название «хромосфорная группа». В настоящее время в химии широко применяется концепция переносимости отдельных свойств фрагментов. Квантово-механическим отражением данной концепции является возможность использования результатов расчета электронной структуры фрагментов для построения волновой функции большой системы. Следовательно, расчет большой системы можно разделить на расчеты малых фрагментов с последующей их «сшивкой», что, в свою очередь, открывает перспективу существенной экономии машинного времени, при этом возможен расчет систем любой степени сложности.

В литературе неоднократно предпринимались попытки построения волновых функций крупных систем из волновых функций фрагментов [3]. Переносимость молекулярных орбиталей фрагментов (МОФ) изучалась в деталях [2, 10]. Был предложен ряд методов, позволяющих использовать переносимость МОФ или матричных элементов оператора Фока [5—9, 11—13]. В целях частичной компенсации ошибки пофрагментного расчета был предложен метод двойного согласования [1], учитывающий перераспределение электронной плотности на связи двух фрагментов. Взаимодействие МОФ, принадлежащих разным фрагментам, изучалось в рамках теории возмущений [14].

Все эти методы, однако, обладают рядом существенных недостатков: они не позволяют осуществлять централизованное хранение информации о фрагменте в специальной библиотеке фрагментов, недостаточно точно учитывают перераспределение электронов на связи фрагментов (техника двойного согласования позволяет в принципе провести такой учет, но при увеличении числа фрагментов в молекуле она становится чрезвычайно громоздкой). Кроме того, насколько нам известно, в литературе до сих пор не дано корректного определения термина «фрагмент».

В целях преодоления указанных недостатков нами предлагается новый метод пофрагментного расчета электронной структуры многоатомных молекул. Под фрагментированием будем понимать разбиение молекулы на части, которые образуют стандартные переносимые структурные единицы молекулы, хранящиеся в библиотеке ЭВМ. Размер

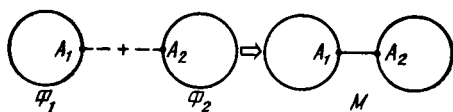


Рис. 1. Образование молекулы М из двух фрагментов.

фрагментов произвольный, однако число валентных электронов на фрагменте не должно превышать некоторый максимум, лимитируемый ЭВМ. Фрагмент, как правило, не образует изолированного химического соединения и имеет некоторую валентность при соединении с другими фрагментами. Соединение фрагментов осуществляется через сильную связь в области контакта последних, поэтому основное внимание следует уделять моделированию указанной выше связи в молекуле. В данной работе предлагаются алгоритм шивания фрагментов и способ вычисления спектродимических свойств крупных молекул.

Поскольку электроны сильной связи занимают внутренние молекулярные орбитали фрагментов и образуют синглетные конфигурации, то при шивании фрагментов возникает задача автоматического нахождения этих МОФ, которые далее мы будем называть связывающими (их нельзя путать со связывающими валентными МО). Заселение электронами связывающих МОФ на этапе шивки фрагментов определяется характером межфрагментной связи (ковалентная, ионная, координационная).

Рассмотрим образование молекулы М из фрагментов Φ_1 и Φ_2 : $M = \Phi_1 + \Phi_2$ (рис. 1). Связь A_1-A_2 является сильной, для ее разрыва требуется значительная затрата энергии. Для того чтобы учесть наличие окружения фрагмента Φ_1 и соответственно фрагмента Φ_2 и смоделировать электронную плотность в направлении σ — связи фрагментов, изобразим их в виде, представленном на рис. 2, где так называемый «висячий атом» $A'_{1(2)}$ — это частично экранированное ядро пограничного атома $A_{1(2)}$ соседнего фрагмента и централизованной на нем $2S$ — АО с одним электроном. Расстояния $R_{A_1 A'_1}$ и $R_{A_2 A'_2}$ предполагаем одинаковыми и равными длине связи $R_{A_1 A_2}$ в молекуле М. Далее под фрагментом мы будем понимать именно фрагменты Φ_1 и Φ_2 . Сферическая симметрия орбитали $2S$ позволяет моделировать электронную плотность вдали от ядра в любом направлении и в то же время не исказить асимптотику волновой функции на атомах.

Использование в качестве ядра «висячего атома» частично экранированного ядра пограничного атома соседнего фрагмента дает возможность учесть сильное притяжение электронов фрагмента к ближайшему ядру соседнего фрагмента и приводит к тому, что фрагмент в целом оказывается положительно заряженным. Заметим, что фрагменты Φ_1 и Φ_2 не являются реальными химическими соединениями и должны рассматриваться как удобные стандартные структурные единицы, благодаря которым возможно создание модели реальной молекулы.

Введем далее понятие валентного состояния фрагмента — это такое его состояние, в котором он может соединиться с N другими фрагментами. Число N назовем валентностью данного фрагмента.

Рассмотрим случай чисто ковалентной одиночной связи фрагментов. Классическая теория валентности позволяет считать, что при образовании молекулы М из двух фрагментов Φ'_1 и Φ'_2 каждый из них отдает в общую связь по одному электрону. Фрагменты Φ'_1 и Φ'_2

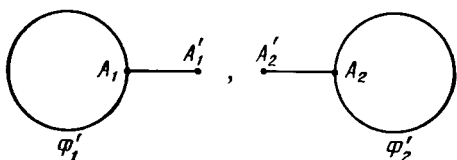


Рис. 2. Схематическое изображение фрагментов.

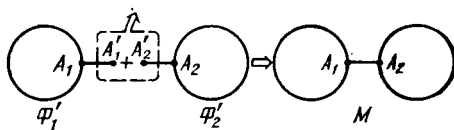


Рис. 3. Шивка двух фрагментов с образованием молекулы.

будем выбирать так, чтобы они имели четное число электронов. Поэтому валентным состоянием их будет такое состояние, которое описывается волновой функцией закрытой оболочки (однодетерминантное приближение). Расчет валентного состояния фрагмента проведем в рамках метода ССП Хартри—Фока—Рутана:

$$\vec{F}c = ESc, \quad (1)$$

где элементы матрицы F определяются следующим образом:

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_m \sum_n P_{mn} (\langle kl | mn \rangle - \frac{1}{2} \langle kn | lm \rangle); \quad (2)$$

$$\langle kl | mn \rangle = \iint \psi_k(i) \psi_l(i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_m(j) \psi_n(j) d\tau_i d\tau_j, \quad (3)$$

где S — матрица перекрытия.

В результате ССП расчета для каждого из фрагментов получим волновые функции фрагментов

$$\psi_{\Phi_1} = \frac{1}{\sqrt{N_{\Phi_1}}} \det \left| \chi_1 \bar{\chi}_1 \dots \chi_i^* \bar{\chi}_i^* \dots \chi_{i+k}^* \bar{\chi}_{i+k}^* \dots \chi_{n\Phi_1} \bar{\chi}_{n\Phi_1} \right|; \quad (4)$$

$$\psi_{\Phi_2} = \frac{1}{\sqrt{N_{\Phi_2}}} \det \left| \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_j^* \bar{\varphi}_j^* \dots \varphi_{j+l}^* \bar{\varphi}_{j+l}^* \dots \varphi_{n\Phi_2} \bar{\varphi}_{n\Phi_2} \right|, \quad (5)$$

где звездочкой отмечены МОФ, отвечающие связи фрагментов.

Сшивка фрагментов формально изображена на рис. 3. Сшивка фрагментов по одиночной связи сопровождается удалением двух «висячих» атомов $A'_{1(2)}$ с принадлежащими им двумя электронами, в результате получаем электрически нейтральную молекулу M . Отметим, что МОФ, отвечающие σ -связи фрагментов Φ'_1 и Φ'_2 , лежат на шкале энергии ниже уровней π -электронов, которые определяют химические и спектроскопические проявления данных фрагментов. Отсюда следует, что мы вправе рассматривать перестройку остовных электронов связи двух фрагментов без учета их взаимодействия с валентными π -электронами. Вычислим матрицу перекрытия в базисе МОФ для всей молекулы M . Пренебрегая перекрытием МОФ, локализованных на фрагментах Φ'_1 и Φ'_2 , приходим к матрице, представленной на рис. 4 ($I_{1(2)}$ — единичные подматрицы; S_1 — подматрица перекрытия связывающих МОФ).

В случае последовательного соединения N фрагментов получим матрицу, изображенную на рис. 5. На этой матрице S_i — подматрицы небольшого порядка, которые описывают перекрытие связывающих МОФ. Вследствие пространственной разделенности связывающих МОФ, описывающих связи между различными фрагментами, диагонализация всей матрицы S заключается в независимой диагонализации подматриц, которые даны на рис. 6, поэтому нам не требуется хранение всей матрицы в памяти ЭВМ, а ее диагонализация осуществляется последовательно на этапе сшивки соседних фрагментов. То же самое будет справедливо и в общем случае соединения N фрагментов.

После диагонализации подматрицы матрицы перекрытия S^* получим набор $\tilde{\Phi}$ ортогональных связывающих МОФ, описывающих образование ковалентной связи A_1-A_2 :

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}B, \quad (6)$$

где $\tilde{\Phi} = \{\chi_i^* \chi_{i+1}^* \dots \chi_{i+k}^* \varphi_{j+l}^* \dots \varphi_{j+l}^*\}$; B — ортогональная матрица.

В результате мы имеем ортогональный набор из $m = k + l + 2$, связывающих МОФ, на которых необходимо разместить $2m - 2$ электронов. Так как неизвестно, каким образом распределяются электроны по уровням, отвечающим связывающим МОФ $\{\Phi_i\}$ (ясно лишь, что они

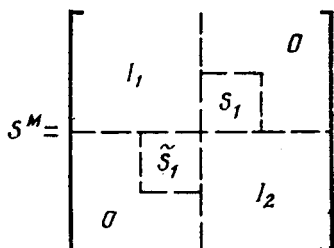


Рис. 4. Матрица перекрывания молекулы, состоящей из двух фрагментов.

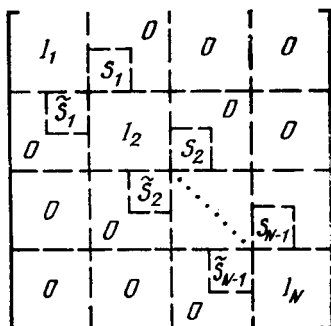


Рис. 5. Матрица перекрывания молекулы, состоящей из N последовательно соединенных друг с другом фрагментов.

должны образовать синглетную конфигурацию), составим набор всевозможных синглетных конфигураций вида

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{1i} - D_{2i}), \quad (7)$$

где

$$D_{1i} = \frac{1}{\sqrt{(2m-2)!}} \det |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_i \dots \bar{\Phi}_j \dots \Phi_m \bar{\Phi}_m|;$$

$$D_{2i} = \frac{1}{\sqrt{(2m-2)!}} \det |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_i \dots \Phi_j \dots \Phi_m \bar{\Phi}_m|. \quad (8)$$

Если связь A_1-A_2 не является чисто ковалентной, в полное конфигурационное взаимодействие (КВ) электронов межфрагментной связи следует включить синглетные конфигурации с двукратно заполненными орбиталями, которые отвечают ионным вкладам. Нижнее собственное значение матрицы энергии H с матричными элементами $H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$ есть энергия E_0 конфигурации электронов, образующих межфрагментную связь. Энергия основного состояния молекулы определяется соотношением

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^{n_{\Phi_1'}} (\varepsilon_i^{\Phi_1'} + h_{ii}^{\Phi_1'}) + \sum_{j=1}^{n_{\Phi_2'}} (\varepsilon_j^{\Phi_2'} + h_{jj}^{\Phi_2'}), \quad (9)$$

где $n_{\Phi_1'} = N_{\Phi_1}/2$, $n_{\Phi_2'} = N_{\Phi_2}/2$; штрих возле сумм означает, что из них выброшены вклады электронов, образующих связь между фрагментами.

В том случае, когда кратность межфрагментной связи A_1-A_2 равна 2, число синглетных конфигураций из m ортогональных связывающих МОФ с размещенными на них $2m-4$ электронами становится велико и проводить полное КВ электронов, образующих межфрагментную

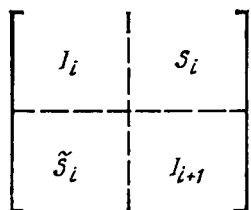


Рис. 6. Подматрица перекрывания двух соседних фрагментов.

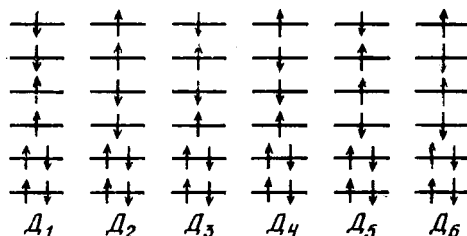


Рис. 7. Выбор фрагмента с центральным атомом.

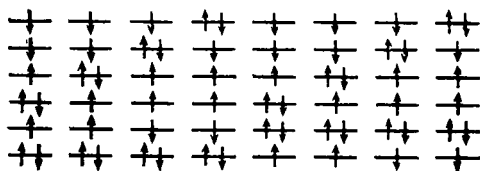


Рис. 8. Набор синглетных конфигураций, отвечающих образованию метфрагментной связи.

a и *b* — соответственно основные и дополнительные синглетные конфигурации.

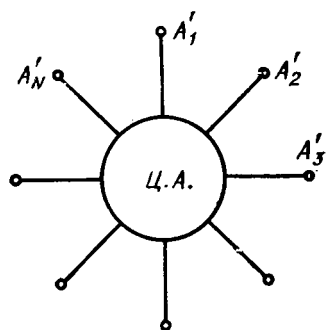


Рис. 9. Схема соединения центрального атома с *N* фрагментами.

связь, нецелесообразно, так как сходимость метода КВ медленная, поэтому в данном случае применим ограниченное КВ.

Рассмотрим случай $m=6$. Составим следующие 6 синглетных конфигураций (рис. 7).

Из каждой конфигурации D_i сформируем по 8 конфигураций, изображенных на рис. 8. Таким образом, порядок секулярной проблемы в рассматриваемом случае равен 54, и ее решение на ЭВМ займет небольшое время. Случай кратности связи 3 в принципе можно рассмотреть таким же образом, однако это сопряжено с увеличением ошибки пофрагментного расчета. Кроме того, при разбиении молекулы на фрагменты их всегда можно выбрать так, чтобы тройная связь входила в состав фрагмента.

Рассмотрим соединения, состоящие из центрального атома (ЦА), соединенного с N фрагментами. В том случае, когда связь ЦА — фрагмент является ковалентной, в качестве центрального рассматривается фрагмент (рис. 9), где атомы A'_i состоят из частично экранированного ядра пограничного атома соседнего фрагмента и одного электрона, находящегося на $2S$ орбитали. Так как в образовании связей ЦА— A'_i участвуют одновременно все валентные электроны ЦА, то условие шивки будет следующим: необходимо составить синглетные конфигурации из M связывающих МОФ $\{\Phi_i\}$, занятых $N+V$ электронами, где набор $\{\Phi_i\}$ состоит из валентных орбиталей ЦА и связывающих МОФ соседних фрагментов, V — число валентных электронов ЦА.

Последовательный расчет волновых функций фрагментов обеспечивает получение набора МОФ для дальнейшего расчета спектра молекулы. Можно, конечно, составить линейные комбинации МОФ и воспользоваться методом ССП, который при учете всех МОФ будет эквивалентен обычной схеме МО ЛКАО и сведет на нет все преимущества пофрагментного расчета. Кроме того, вероятнее всего, такой расчет заметно затронет лишь МОФ, локализованные на межфрагментных связях, и оставит почти неизменными МОФ, локализованные на фрагментах. С другой стороны, для расчета спектра молекулы можно воспользоваться методом конфигурационного взаимодействия, сходимость которого будет определяться величиной недиагональных матричных элементов матрицы КВ. Проведем анализ величины матричных элементов. Всевозможные конфигурации по величине их вклада в матрицу КВ можно разбить на 4 группы: 1) включающие МОФ, локализованные на связях соседних фрагментов; 2) включающие валентные и виртуальные МОФ данного фрагмента; 3) включающие валентные и виртуальные МОФ соседних фрагментов; 4) включающие валентные и виртуальные МОФ данного фрагмента и остальных фрагментов, за исключением ближайших соседей.

Для вычисления матричных элементов между конфигурациями используются следующие формулы:

$$\langle \psi_{i \rightarrow j}^3 | \hat{H} | \psi_{i \rightarrow j}^3 \rangle = E_0 + \varepsilon_j - \varepsilon_i - \langle ii | jj \rangle; \quad (10)$$

$$\langle \psi_{i \rightarrow j}^3 | \hat{H} | \psi_{k \rightarrow l}^3 \rangle = -\langle ik | jl \rangle, \quad (11)$$

$$\langle \psi_{i \rightarrow j}^1 | \hat{H} | \psi_{i+j}^1 \rangle = E_0 + \varepsilon_j - \varepsilon_i - \langle ii | jj \rangle + 2 \langle ij | ij \rangle; \quad (12)$$

$$\langle \psi_{i \rightarrow j}^1 | \hat{H} | \psi_{k \rightarrow l}^1 \rangle = 2 \langle ij | kl \rangle - \langle ik | jl \rangle, \quad (13)$$

которые нетрудно получить, воспользовавшись известными правилами Слейтера.

Очевидно, что наибольший вклад дадут конфигурации 1-й группы, которые учтены на этапе шивки фрагментов в рамках полного КВ. Второй по величине вклад дадут конфигурации 2-й группы, однако число их невелико и матричные элементы от таких конфигураций будут образовывать подматрицы небольших порядков, расположенные на диагонали матрицы КВ. Третий вклад по величине дадут конфигурации 3-й группы, однако число их также невелико и матричные элементы от таких конфигураций будут образовывать подматрицы небольших порядков. Число конфигураций 4-й группы велико, но величина матричных элементов от таких конфигураций крайне незначительна ввиду экспоненциального спада электронных плотностей несоседних фрагментов и большого расстояния между ними ($R > 10$ ат. ед.). Пренебрегая последними матричными элементами, приходим к разреженным блочным матрицам КВ с большим числом нулевых блоков. Проведенный анализ величин матричных элементов матрицы КВ и соотношения (10)—(13) показывают, что она имеет доминирующую диагональ с близко расположенными друг к другу числами и весьма малые недиагональные элементы. Это наводит на мысль, что для диагонализации такой матрицы можно воспользоваться теорией возмущений. Поскольку случай вырождения и квазивырождения наиболее типичен для таких матриц, целесообразно использовать для диагонализации матрицы КВ вариант матричной теории возмущений, предложенный в работе [4]. Суть предложенного варианта состоит в последовательном применении ортогональных преобразований Якоби, аннулирующих недиагональные элементы матрицы КВ. В результате ортогональных преобразований мы придем с точностью до членов второго порядка к диагональной матрице с элементами

$$\lambda_i = \tilde{\varepsilon}_i + \sum_{j \neq i}^N t_{ij} \alpha_{ij}, \quad (14)$$

где

$$t_{ij} = \operatorname{tg} \left[\frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2\alpha_{ij}}{\tilde{\varepsilon}_i - \tilde{\varepsilon}_j} \right) \right], \quad \tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i + \alpha_{ii}. \quad (15)$$

Отметим важное свойство формулы (14) — она нечувствительна к вырождению. Произведение ортогональных матриц поворотов Якоби, задаваемых параметрами (15), даст набор приближенных собственных векторов матрицы КВ.

В заключение отметим, что предлагаемый метод пофрагментного расчета электронной структуры многоатомных молекул хорошо приспособлен для создания библиотеки стандартных фрагментов, в которой будет храниться информация о геометрии фрагмента, результаты ССП расчета фрагмента в виде матрицы коэффициентов МО ЛКАО и значений энергий орбиталей Хартри—Фока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б. К возможности пофрагментного расчета молекулярных систем по схеме МО ЛКАО. — Теор. и эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 3. — 2. Константинович К. В., Тамулис А. В., Лазаускас В. М. Исследование орбиталей фрагментов — CH_3 , — OH и образование МО ЛКФО в метаноле. — Журн. структ. химии, 1981, т. 22, с. 22. — 3. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. — М.: Мир, 1972. — 4. Новосадов Б. К., Никитин О. Ю., Грибов Л. А. Новый вариант матричной теории возмущений в квантовой механике.

- ке. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 2, с. 180. — 5. Сизова О. В., Барановский В. И., Перминова Г. Б., Иванова Н. В. Полуэмпирический метод линейной комбинации молекулярных орбиталей для расчета электронной структуры сложных молекул. — Журн. структ. химии, 1983, т. 24, с. 17. — 6. Сизова О. В., Барановский В. И., Перминова Г. Б., Иванова Н. В. Приближенный расчет электронной структуры сложных молекул методом линейной комбинации валентных орбиталей фрагментов. — Журн. структ. химии, 1984, т. 25, с. 3. — 7. Christoffersen R. E., Genson D. W., Maggiora G. M. — J. Chem. Phys. 1971, vol. 54, p. 239. — 8. Eilers J. E., Whitman D. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 2067. — 9. Klesinger M. — Theoret. Chim. Acta, 1978, vol. 49, p. 77. — 10. Lichtenberger D. L., Fenske R. E. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 4247. — 11. Newton M. D., Boer F. P., Lipscomb W. N. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 2353. — 12. Von Niessen W. — J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, p. 1948. — 13. Ohta K., Yoshioka Y., Morokuma K., Kitaura K. Chem. Phys. Lett., 1983, vol. 101, p. 12. — 14. Whangbo M.-H., Schlegel H. B., Wolfe S. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 1296.

Статья поступила 5 января 1988 г.

SUMMARY

A new method of fragmentary calculation of polyatomic molecules electronic structure is proposed. This method suits well for building up a library of standard fragments where information about their geometry and the results of SSP-fragment calculation as MO LKAO coefficient matrix and Hartree-Fox orbitals energy values will be kept.
