

Квантово-химические методы построения волновых функций многоэлектронных систем, альтернативные приближению Хартри – Фока

Н.Д.Чувылкин, Е.А.Смоленский, Н.С.Зефирова

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328

Рассмотрены современные квантово-химические методы построения приближенных многоэлектронных волновых функций, отличающиеся от традиционного приближения Хартри – Фока. Особое внимание уделено методам, основанным на использовании симметрической группы и узловых поверхностей многоэлектронных волновых функций. Обсуждена новая интерпретация принципа Паули.
Библиография — 75 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1118
II. Ретроспективный взгляд на развитие неэмпирических методов в квантовой химии	1119
III. Метод многоэлектронных волновых функций	1124
IV. Апробация метода многоэлектронных волновых функций	1126
V. Заключение	1129

I. Введение

Новейшие достижения в области теоретической химии во многом обусловлены развитием квантовой химии. Внедрение компьютеров с векторными процессорами, таких марок как CRAY и CYBER, в конце 1970-х – начале 1980-х годов сильно повлияло на статус квантово-химических расчетов.¹ Еще более резкие перемены в компьютерной квантовой химии произошли после появления компьютеров с параллельно работающими процессорами.

Приложения компьютерных квантово-химических методов в настоящее время вышли далеко за пределы традиционных разделов химии (органической, неорганической, физической) и распространились на многие области физики, биологии, фармакологии, материаловедения и т.д. Круг этих приложений расширяется, поскольку появляется все больше задач, для решения которых могут быть использованы методы компьютерной химии, ставшей общепризнанным источником ценной информации. Компьютер может допол-

нить (а иногда и заменить) традиционную лабораторную технику, если экспериментальная информация оказывается недостаточной или ее нельзя получить вследствие температурных, концентрационных, методических ограничений.

Надежные квантово-химические прогнозы электронного строения и физико-химических параметров молекулярных систем базируются на более строгих, чем одноэлектронное приближение Хартри – Фока (HF), неэмпирических (*ab initio*) методах, в которых учитывается электронная корреляция. Развитию именно таких методов уделяется особое внимание.^{1–5} В результате к настоящему времени разработано множество компьютерных программ, позволяющих в той или иной степени учитывать эффекты корреляции электронов.

Благодаря повсеместной компьютеризации, а также доступности для химиков основных пакетов квантово-химических программ некоторые из таких программ с недавних пор стали считать «стандартными». Если 30 лет назад к прогнозам квантовых химиков в лучшем случае относились скептически, то в настоящее время появилась опасность переоценки надежности результатов квантово-химических расчетов. Нельзя забывать, что магический термин *ab initio* далеко не всегда может служить гарантией высокой точности расчета.

Едва ли можно быть уверенным в правильности квантово-химических прогнозов, если, например, ошибки в определении энергии системы, имеющие место во всех расчетах *ab initio* вследствие неучета или неполного учета эффектов корреляций электронов, могут значительно превышать оцениваемые энергии активации, барьеры внутренних вращений и инверсии, энергии диссоциации химических связей и т.п. Поэтому для получения достоверной физико-химической информации из расчетов *ab initio* необходимы эффективные методы учета корреляции электронов. Не случайно пробле-

Н.Д.Чувылкин. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИОХ РАН. Телефон: (095)135 – 9089.

Е.А.Смоленский. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (095)135 – 9089, e-mail: smolensk@sacr.ioc.ac.ru

Н.С.Зефирова. Академик, заведующий лабораторией математической химии и компьютерного синтеза того же института. Телефон: (095)939 – 1620.

Область научных интересов авторов: квантовая химия и ее приложения в органической химии и органическом катализе, органическая химия, математическая химия, компьютерная химия.

Дата поступления 9 марта 2005 г.

мы точного расчета корреляционных эффектов на основе первых принципов относят к числу важнейших в квантовой химии.

К сожалению, компьютерные процедуры устранения корреляционных ошибок «встроены» не во все «стандартные» квантово-химические программы. Пока современная вычислительная техника не будет эксплуатироваться химиками с пониманием ее ограниченных возможностей, даже наиболее дорогостоящие расчеты *ab initio* будут чреваты артефактами и некорректными выводами.

Критический анализ^{1–3} тенденций и перспектив развития современной квантовой химии показал, что традиционные расчеты *ab initio*, образно говоря, вышли на некоторый предел. Это заставляет искать принципиально новые, не базирующиеся на приближении HF, пути решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем. Работая в данном направлении, авторы настоящего обзора предложили метод приближенного решения этого уравнения и назвали его методом многоэлектронных волновых функций (МВФ).⁶

Метод МВФ основан на углубленном математическом анализе общепринятой трактовки фундаментального принципа Паули, в действительности запрещающего не только «тривиальные», но и множество других, казалось бы, вполне допустимых электронных конфигураций. Особенность предлагаемого метода заключается в том, что в соответствии с воззрениями родоначальников квантовой механики — В.Гейзенберга, П.Дирака, Э.Шредингера — первостепенное значение отводится анализу свойств узловых поверхностей антисимметричных МВФ.

Платформу метода МВФ составляют два фундаментальных положения.

1. Обобщение⁷ теоремы Куранта–Гильберта на случай точной нерелятивистской многоэлектронной волновой функции Ψ для электронного состояния с заданным спином.

2. Оригинальная гипотеза,⁸ согласно которой принцип Паули следует трактовать как запрет для двух электронов с одинаковыми спинами находиться на одной и той же эквипотенциальной поверхности в данном конфигурационном пространстве.

К настоящему времени метод МВФ апробирован на некоторых наиболее представительных для квантовой механики «тестовых системах».

II. Ретроспективный взгляд на развитие неэмпирических методов в квантовой химии

Поскольку метод HF в приближении *ab initio* свободен от экспериментально определяемых или подгоночных параметров и допускает простую и наглядную интерпретацию рассчитанных свойств, многие квантовые химики не видят особого смысла в развитии альтернативных ему подходов, ссылаясь на наблюдаемое в последнее десятилетие резкое возрастание степени компьютеризации теоретических исследований и на уже достигнутый (равно как и на грядущий) прогресс в области вычислительной техники. Действительно, всего лишь за ~50 последних лет произошел переход от скалярных компьютеров (трех сменявших друг друга поколений) к современным векторным компьютерам. При этом вычислительные возможности резко возросли.

В распоряжении химиков уже есть мощные компьютеры новой архитектуры. Не исключено, что не только суперкомпьютеры, но и системы параллельно работающих компьютеров с сотнями или тысячами одновременно действующих вычислительных блоков сыграют важную роль в дальнейшем развитии квантовой химии и вызовут новую лавину более точных расчетов *ab initio*, основывающихся на приближении HF. Однако на развитии теоретической квантовой химии это скорее всего скажется негативно, поскольку

Таблица 1. Энергии диссоциации (в эВ) двухатомных молекул.¹

Молекула	Расчет в приближении HF	Эксперимент
H ₂	3.64	4.75
Li ₂	0.17	1.07
Be ₂	См. ^a	0.10
B ₂	0.89	3.09
C ₂	0.79	6.32
N ₂	5.20	9.91
O ₂	1.28	5.22
F ₂	–1.37	1.66
LiH	1.49	2.52
HF	4.38	6.10

^a Приближение HF приводит к чисто «отталкивательной» кривой зависимости энергии от расстояния между ядрами.

гораздо проще приложить уже освоенные теоретические методы к новым системам, чем разрабатывать принципиально новые подходы.

Наряду с достоинствами приближения Хартри–Фока не следует забывать и о его существенных недостатках. Эти недостатки связаны с тем, что при использовании данного приближения количество двухэлектронных интегралов растет как $m(m+1)/2$, где $m = n(n+1)/2$, n — число базисных функций. Такая резкая ($\sim n^4$) зависимость накладывает естественные ограничения на высокоточные расчеты *ab initio* больших молекулярных систем. Кроме того, нередки случаи, когда эффекты корреляции электронов велики. Например, в приближении HF неадекватно описывается диссоциация даже двухатомных молекул, особенно Be₂ и F₂ (табл. 1). Обычно подобные недостатки могут быть устранены лишь частично при переходе к методам конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction, CI), несмотря на впечатляющее число ($\sim 10^6$) дополнительно учтенных конфигураций.

Однако популярности методов CI не способствует то, что неэмпирический расчет, по точности достигающий «шредингеровского» предела, становится физически не наглядным и его результаты, как и данные эксперимента, необходимо интерпретировать. Дело в том, что полная волновая функция в высокоточных методах *ab initio* с учетом конфигурационного взаимодействия «размазана» по многим тысячам детерминантов, наглядная трактовка которых просто невозможна. Следует заметить, что на современном этапе реализация методов CI для сложных молекулярных систем не позволяет достичь хотя бы 90%-го учета энергии корреляции электронов.

На первый взгляд, это достаточно странно. В самом деле, задача при $N = 2$ (N — число электронов), например для атома гелия или молекулы водорода, решается высокоточным неэмпирическим методом на современном компьютере за доли секунды с точностью по энергии до 10^{-8} а.е., но для $N = 3$ (атом Li) или $N = 4$ (молекула LiH) тот же компьютер в лучшем случае за несколько часов может дать точность по энергии ~ 0.001 а.е., т.е. длительность выполнения равноценного высокоточного расчета увеличивается при переходе от $N = 2$ к $N = 4$ примерно на десять (!) порядков. При этом происходит настолько катастрофическое усложнение задачи, что проведение неэмпирических расчетов с такой же высокой точностью для достаточно сложных электронных систем вообще не представляется возможным.

Это означает, что при переходе к системам с $N = 3$ принципиально меняется расчетная ситуация. Складывается мнение, что вследствие значительного роста числа математических операций при использовании схемы самосогласо-

ванного поля (Self Consistent Field, SCF) даже при незначительном увеличении числа электронов в молекулярной системе для большинства разделов химии и материаловедения высокоточные расчеты *ab initio* бесперспективны, так как они вынужденно ориентированы на сравнительно малые молекулы. Поэтому исследователи по-прежнему большое внимание уделяют совершенствованию полумпирических методов. Однако данное направление не относится к числу приоритетных, хотя и имеет отнюдь не второстепенное значение. В настоящее время на первый план выдвинута проблема поиска принципиально новых методов решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем.¹

Специалисты в области квантовой химии все чаще стали отказываться от базисных концепций, связанных с моделью независимых частиц, и достаточно хорошо известных большинству физикохимиков. Вместо этого они стали заимствовать разнообразные теории из физики твердого тела, ядерной физики и родственных областей,^{1–3} в которых решаются N -частичные задачи при $N \rightarrow \infty$. Разработанный для идеальных трансляционно-инвариантных объектов математический аппарат решения таких задач в последнее десятилетие подвергся модификациям, связанным прежде всего с отказом от упрощений, предоставляемых трансляционной симметрией, поскольку последняя не свойственна конечным молекулярным системам.

Разработаны неэмпирические методы, в которых использовано понятие «атомного псевдопотенциала» или эффективного остоного потенциала (Effective Core Potential (Pseudopotential), ECP). Введение такого понятия позволило существенно упростить расчет и свести его к рассмотрению только валентных электронов. Вследствие «пассивности» остоных электронов внутренних электронных оболочек часто не учитывают их влияние на валентные электроны в явном виде, а имитируют его с помощью ECP. Благодаря этому трудоемкость неэмпирических квантово-химических расчетов резко снижается. Кроме того, появляется возможность сравнительно просто учесть релятивистские эффекты, за которые ответственны в основном остоные электроны.⁹

Во многих псевдопотенциальных методах предполагается, что имеется N_v валентных активных и N_c остоных пассивных электронов. Полный гамильтониан (в атомных единицах) для системы из $N = N_v + N_c$ электронов представляют в виде

$$\hat{H}_v = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_A \hat{W}^A(r_i) \right] + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_v^A Z_v^B}{R_{AB}}, \quad (1)$$

где $\hat{W}^A(r_i)$ — модельный псевдопотенциал, описывающий взаимодействие валентных электронов с ядром и электронами внутренних оболочек атома A , r — расстояние между электронами, Z_v^A — экранированный заряд атомного ядра ($Z_v^A = Z^A - N_c^A$), R — расстояние между ядрами, A, B — номера ядер атомов, i, j — номера электронов. Для любого химического элемента $\hat{W}^A(r_i)$ является фиксированным и трансферабельным оператором, который обычно определяют из расчетов атомных волновых функций в приближении HF.

Авторы многих исследований по аналогии с методом ECP безуспешно использовали схемы эффективных пофрагментных потенциалов, имитирующих наличие в молекулярных системах химически неактивных функциональных групп. Интуитивные доводы в пользу таких схем выглядят достаточно убедительно, хотя вряд ли их можно назвать обоснованными.

С учетом изложенного выше легко понять, почему на первый план в квантовой химии некоторые исследователи^{10–20} стали выдвигать теорию функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Идея использовать DFT в

расчетах полных энергий основного состояния многоэлектронных систем принадлежит Томасу и Ферми.^{21, 22} В их модели движение электронов предполагается полностью некоррелированным. При этом реальному N -электронному объекту ставится в соответствие некоторая фиктивная (вымышленная) система невзаимодействующих электронов, которая ему не тождественна, а лишь эквивалентна. Эта система имеет такую же электронную плотность $\rho(r)$, как и исходная система, состоящая из взаимодействующих электронов.

Поначалу модель Томаса–Ферми воспринимали как полезное упрощение, основанное на допущении, что энергия такой квантовой системы может быть выражена в терминах электронной плотности. Эта гипотеза получила формальное доказательство в виде теоремы Хоенберга–Кона,¹⁰ согласно которой энергия основного состояния системы электронов во внешнем поле является функционалом от одночастичной плотности $\rho(r)$, причем единственным. С появлением этой теоремы резко усилился интерес исследователей к DFT.

Различные модификации теории функционала плотности описаны в многочисленных публикациях (см, например, работы^{12–14}). Стоит отметить, что привнесенная из физики твердого тела ранняя модель Слэтера по существу сводит проблему решения многочастичного уравнения Шредингера к решению одночастичного дифференциального уравнения

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_c^{X_z}(r) + V_e^{X_z}(r) \right] \Psi_i^{X_z}(r) = \varepsilon_i^{X_z} \Psi_i^{X_z}(r), \quad (2)$$

где $V_c^{X_z}(r)$ — кулоновский потенциал (включающий вклад электронного самодействия), $V_e^{X_z}(r)$ — обменный слэтеровский потенциал

$$V_e^{X_z}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} = \alpha V_e^S(r), \quad (3)$$

$\Psi_i^{X_z}$ — одноэлектронная орбиталь, $\varepsilon_i^{X_z}$ — ее энергия.

Выражения (2) и (3) отражают сущность так называемого метода X_z . Масштабный параметр α возник исторически при становлении X_z -метода и входит в его название. В расчетах обычно принимают значение α из интервала от 2/3 до 1.

Слэтеровский потенциал многие годы успешно применяли в квантовой химии несмотря на отсутствие строгого теоретического обоснования его использования в случаях неоднородной электронной плотности. При этом много усилий было сконцентрировано на проблеме совершенствования потенциала (3), что в немалой степени способствовало успешному становлению общих методов DFT, в которых фигурирует обменно-корреляционный потенциал

$$V_{ec} = \frac{dE_{ec}}{d\rho}, \quad (4)$$

где E_{ec} — функционал обменно-корреляционной энергии.

Среди разных вариантов DFT в настоящее время наиболее популярна и более других развита версия Кона–Шэма (KS),¹¹ которую в принципе можно рассматривать как квантово-механическое обобщение модели Томаса–Ферми. В этой схеме решение многоэлектронного уравнения Шредингера сведено к решению одноэлектронного уравнения типа (2), в котором полный эффективный потенциал является суммой трех потенциалов: ядерного $V_{nuc}(r)$, классического кулоновского для электронов $V_{el}(r)$ и обменно-корреляционного $V_{ec}(r)$. Предполагается, что значение обменно-корреляционного потенциала в точке r зависит только от электронной плотности $\rho(r)$ в этой точке. Результирующее одноэлектронное уравнение решается итерационно, так что данная схема является самосогласованной.

Уравнение KS очень похоже на уравнение Хартри–Фока. Различие заключается в том, что в уравнении KS орбитально зависимый обменный HF-оператор формально заменен на обменно-корреляционный (учитывающий корреляцию электронов) оператор $V_{\text{ec}}(r)$, который зависит от $\rho(r)$ (а также от спиновой плотности в спин-поляризованных вариантах DFT). Благодаря этому форма матричных элементов «модифицированного фокиана» становится проще, причем одноэлектронные молекулярные орбитали (МО) ψ_i на практике могут быть представлены линейными комбинациями не только функций гауссова типа (Gaussian Type Function, GTF), но и других функций, таких как орбитали слэтеровского типа (Slater Type Orbital, STO), численные хартри–фоковские атомные орбитали, плоские волны и т.п. Использование GTF в теории KS, как и в теории Хартри–Фока, приводит к ускорению вычислений многоцентровых интегралов, открывает возможность построения базисных наборов, которые достаточно эффективны и точны, но их размеры все еще сравнительно малы, упрощает аналитическое определение градиентов энергии и т.д. Более того, весь накопленный в теории HF опыт по выбору базисных наборов можно использовать при расчетах молекулярных систем в рамках DFT.

В приложении к молекулам с большим числом атомов различные варианты подхода SCF, основанные на DFT, оказываются гораздо привлекательнее методов *ab initio*, поскольку число арифметических операций в DFT возрастает как $\sim N^3$, в отличие от $\sim N^4$ в приближении HF или $\sim N^5$ в схеме CI. В настоящее время DFT — стремительно развивающаяся область квантовой химии. Популярность DFT во многом обусловлена тем, что с ее помощью можно изучать достаточно сложные, реальные, а не «модельные» объекты, затрачивая гораздо меньше ресурсов и компьютерного времени, чем при проведении HF-расчетов. При этом обычно достигается намного лучшее согласие с экспериментом, особенно в случае соединений переходных элементов.¹⁵

В модели KS равенство плотностей $\rho(r)$ в реальной и в соответствующей эквивалентной системах обеспечивает функционал $V_{\text{KS}}(r)$. Будь он известен точно, тогда и энергию реальной системы можно было бы определить из решения модельного одночастичного уравнения KS. К сожалению, точный вид этого функционала почти никогда не бывает известен, поэтому остается лишь использовать его модельные формы.

Обменно-корреляционный функционал стараются определить таким образом, чтобы обеспечить требуемую точность вычислений рассматриваемых свойств. При этом, как правило, обнаруживается его сильная зависимость от принятой геометрии рассматриваемой системы и выбора набора базисных функций, а также нередко ухудшение сходимости результатов с возрастанием размера базиса.²³ Поэтому не всегда бывает ясно, насколько рекомендуемые функционалы, опробованные для получения одних характеристик, способны гарантировать точность предсказаний качественно иных характеристик химических соединений.

К настоящему времени предложен ряд выражений для $V_{\text{ec}}(r)$ в рамках приближения локальной плотности (Local Density, LD).^{12–15} Почти все эти выражения формально можно свести к следующей формуле:

$$V_{\text{ec}}(r) = \alpha(r) V_{\text{e}}^{\text{S}}(r), \quad (5)$$

вид которой подчеркивает взаимосвязь приближения LD с методом X_{α} (сравните с уравнением (3)). Отметим также, что разработано множество функционалов локальной спиновой плотности (Local Spin Density, LSD) и градиентно-корректных функционалов локальной спиновой плотности (Gradient-Corrected Local Spin Density, GCLSD), которые наряду со спиновыми плотностями ρ^{α} и ρ^{β} содержат их градиенты $\nabla\rho^{\alpha}$

и $\nabla\rho^{\beta}$, учитывающие неоднородность спиновых распределений в реальных системах по сравнению со спиновыми распределениями в моделях однородного электронного газа, в которых движение электронов некоррелировано.¹⁸ Градиентно-корректные функционалы существенно повысили надежность методов, основанных на DFT.

Особо следует отметить, что в современной DFT приближение LD играет примерно такую же роль, которая отводится приближению HF в теории многоэлектронных систем. Вместе с тем подход LD имеет значительное преимущество, заключающееся в том, что он менее трудоемкий, несмотря на частичный учет корреляции электронов (в рамках моделей электронного газа). Основная трудность при использовании приближения LD заключается в отсутствии строгих систематических методов исправления ошибок, т.е. нередко введенные поправки зависят от интуиции исследователя.

Помимо включения в функционал энергии градиентных поправок при выходе за пределы схемы LD реализована идея сочетания приближений HF и LD,¹⁹ что привело к появлению более трудоемкого, но и более привлекательного по своей результативности метода. В этом методе применяется особый трехпараметрический гибридный функционал B3LYP (Becke–Lee–Yang–Parr), содержащий три полуэмпирических коэффициента ($a_0 = 0.80$, $a_{\text{c}} = 0.72$, $a_{\text{c}} = 0.81$), подобранных при подгонке к экспериментальным данным значений 56 энергий атомизации, 42 потенциалов ионизации, 8 значений сродства к протону и 10 значений атомных энергий для специально отобранного набора молекул. В настоящее время в приближении B3LYP повсеместно ведутся высокоточные расчеты термодинамических и спектроскопических параметров несложных молекулярных систем. Функционал B3LYP в сочетании со специально построенными базисными наборами умеренного размера оказался также пригодным для изучения взаимосвязи структура–свойство (см. библиографию в работе²³).

Вместе с тем анализ использования локального приближения для обменного вклада, проведенный авторами работ^{24, 25}, показал, что за наиболее серьезные ошибки ответственны те изменения, которые претерпевают «угловые» узловые поверхности волновых функций.

Весьма перспективными могут стать квантовые методы Монте-Карло (Quantum Monte Carlo, QMC), привнесенные в квантовую химию из ядерной физики в 1970–1980-х годах.^{26–28} Наиболее широко распространены три варианта QMC-подхода: вариационный (Variational Quantum Monte Carlo, VQMC), диффузионный (Diffusion Quantum Monte Carlo, DQMC) и оперирующий с гриновскими функциями (Green's Function Quantum Monte Carlo, GFQMC). Эти варианты по своей природе тесно связаны, но каждому из них присущи свои особенности, достоинства и недостатки.

Основы приближения VQMC в принципе те же, что и традиционного аналитического вариационного подхода, однако необходимые интегралы находят уже с помощью специальных методов Монте-Карло. В этом приближении ожидаемое значение полной электронной энергии $\langle E \rangle$ оценивают при использовании локальных энергий ($E_{\text{loc}} = \hat{H}\Psi_0/\Psi_0$) для пробной волновой функции Ψ_t и ее квадрата в качестве весового фактора

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_t^2 (\hat{H}\Psi_t/\Psi_t) d\tau}{\int \Psi_t^2 d\tau} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \Psi_t^2 (\hat{H}\Psi_t/\Psi_t)}{\sum_{i=1}^n \Psi_t^2}. \quad (6)$$

В выражении (6) суммирование обычно проводят по произвольно выбранным точкам в конфигурационном пространстве электронов, характеризуемом вероятностями, пропорциональными Ψ_t^2 . Как и в аналитических вариационных

расчетах, величина $\langle E \rangle$ является оценкой «сверху» шредингеровского значения энергии.

При таком подходе нет необходимости выполнять численное интегрирование, а достаточно для определения E_{loc} вычислить значения $\hat{H}\Psi_t/\Psi_t$ в заданных точках. Поэтому эта функция может приобретать любой вид и даже в явном виде содержать межэлектронные расстояния r_{ij} . Следовательно, с помощью относительно простых пробных функций можно обеспечить достаточно точный учет эффектов корреляции электронов, что приведет к гораздо более низкому ожидаемому значению энергии молекулярной системы, чем значение, отвечающее хартри-фоковскому пределу.^{26, 27}

Так называемый диффузионный вариант метода QMC физически нагляден и дает высокую точность вычисляемых энергетических характеристик атомов и молекул, поскольку степень учета корреляционной энергии нередко составляет 80–100%. Целесообразность использования метода DQMC при решении стационарного уравнения Шредингера

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}) + \hat{V} \Psi(\mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{R}) \quad (7)$$

легко понять, если принять во внимание формальное сходство между нестационарным уравнением Шредингера для одного электрона с массой m_e в мнимом времени $\tau = it$

$$\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, \tau) - \hat{V}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, \tau) \quad (8)$$

и уравнением диффузии с разветвлением

$$\frac{\partial C(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\mathbf{R}, t) - k C(\mathbf{R}, t), \quad (9)$$

где $\mathbf{R}$ — $3N$ -мерный вектор, задающий координаты N электронов в молекулярной системе. Оператор потенциальной энергии системы имеет вид

$$\hat{V}(\mathbf{R}) = \sum_{i>j}^N \sum_{ij}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A>B}^M \sum_{AB}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}, \quad (10)$$

в нижних индексах, как и выше, буквами i и j обозначены электроны, а буквами A и B — ядра; e — заряд электрона; Z_A — заряд ядра A . Второй член в правой части уравнения (9) описывает уменьшение концентрации C частиц, диффундирующих с вероятностью k (константа скорости химической реакции первого порядка), а эффективно проходимый ими случайный путь Δr за время Δt определяется через коэффициент диффузии D по соотношению Эйнштейна

$$D = \frac{1}{2} \frac{(\Delta r)^2}{\Delta t}. \quad (11)$$

При этом предполагается, что величина $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ соответствует $C(\mathbf{R}, t)$, $V(\mathbf{R}) = k, \hbar^2/2m_e = D$.

В диффузионном варианте метода QMC функции $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ придается смысл плотности вымышленных «блуждателей», а поиск решения стационарного уравнения (7) равноценен поиску решения уравнения типа (8) для равновесного устойчивого состояния. При имитации уравнения Шредингера во мнимом времени $\Delta \tau$ и Δt в соотношении (11) выбирают такими, чтобы величина D была бы близка к $\hbar^2/2m_e$. В частности, для молекулы H_2 с фиксированными ядрами A и B (приближение Борна – Оппенгеймера) уравнение Шредингера в мнимом времени имеет (в атомных единицах) следующий вид:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla_1^2 \Psi + \frac{1}{2} \nabla_2^2 \Psi - V \Psi, \quad (12)$$

причем оператор потенциальной энергии ($\hat{V}$), без учета межъядерного отталкивания, определяют по формуле

$$\hat{V} = -\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (13)$$

где r_{1A} — расстояние между электроном 1 и протоном A , r_{12} — межэлектронное расстояние. Тогда в обозначениях уравнения диффузии имеем $D = 1/2$ и $k = V$.

Наряду с методом DQMC используют метод GFQMC,²⁶ основанный на том, что независимое от времени уравнение Шредингера может быть записано в форме

$$-\sum_i \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}) + k^2 \Psi(\mathbf{R}) = k^2 \frac{V(\mathbf{R})}{E} \Psi(\mathbf{R}), \quad (14)$$

где $k^2 = -2mE/\hbar^2$. Чтобы величина k^2 была положительной, необходимо, чтобы энергия имела отрицательный знак. Для этого следует задать подходящий уровень отсчета потенциальной энергии. Функция Грина для уравнения (14), удовлетворяющая требуемым граничным условиям ($\Psi \rightarrow 0$ при $\mathbf{R} \rightarrow \infty$), может быть представлена в виде

$$G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \frac{K_{3N/2-1}}{(2\pi)^{3N/2}} \frac{k|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|}{k|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|^{3N/2-1}}, \quad (15)$$

где K — модифицированная функция Бесселя, N — число электронов.

Поиск $\Psi(\mathbf{R})$ в рамках метода GFQMC осуществляется итерационно при использовании произвольной начальной волновой функции $\Psi_0(\mathbf{R})$

$$\Psi_{n+1}(\mathbf{R}') = \int G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \frac{V(\mathbf{R})}{E} \Psi_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (16)$$

Итерационную процедуру выполняют до тех пор, пока проверка не покажет, что достигнута сходимость процесса. По сути $G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ в уравнении (16) представляет собой вероятность превращения одной электронной конфигурации ($\mathbf{R}$) в другую ($\mathbf{R}'$) за счет произвольного движения каждого электрона.

Решение уравнения Шредингера для молекул методом GFQMC сопряжено с преодолением весьма значительных трудностей, обусловленных прежде всего характером кулоновского потенциала и требованием антисимметрии. Многоэлектронную волновую функцию $\Psi(\mathbf{R}, t)$, зависящую от времени, в начальный момент $[\Psi(\mathbf{R}, 0)]$ представляют как набор $3N$ координат электронов. Например, для LiH такой ансамбль будет состоять из 12 декартовых координат, определяющих пространственное расположение каждого из четырех электронов. Любая заданная электронная конфигурация определяет одну точку ($\mathbf{R}$) в $3N$ -координатном пространстве, а набор таких разрешенных конфигураций рассматривают как конфигурационный ансамбль.

Если бы отсутствовало второе слагаемое в правой части уравнения (8), то оно соответствовало бы обычному уравнению диффузии с коэффициентом D и описывало бы «блуждание» частиц в конфигурационном пространстве. Однако только при наличии этого слагаемого уравнение (8) может описывать ветвящиеся процессы, такие, например, как радиоактивный распад или экспоненциальное развитие популяций. Такое «разветвление» обусловлено уменьшением плотности вероятности в областях с большими значениями потенциала $V(\mathbf{R})$ и ее увеличением в областях с небольшой потенциальной энергией.

Из интерпретации уравнения (8) как диффузионного следует, что плотность «блуждателей» (т.е. $\Psi(\mathbf{R}, t)$) должна быть всюду положительной. Поскольку фаза функции $\Psi(\mathbf{R}, t)$ про-

извольна, функция может быть всюду и отрицательной; необходимо, чтобы она была одного знака. Это требование эквивалентно отсутствию у функции $\Psi(\mathbf{R}, t)$ узлов.

Однако в случае фермиевских систем МВФ могут иметь узлы и менять знак. Поэтому для сохранения аналогии с уравнением диффузии приходится раздельно рассматривать области положительных и отрицательных значений МВФ. Такой запрет на «блуждание» между указанными областями в методе QMC называют приближением фиксированных узлов. Уравнение (8) решается вариационным методом раздельно для каждой безузловой области при наложении условия $\Psi(\mathbf{R}, t) = 0$ только на границе рассматриваемой области. В применении к процессу диффузии с разветвлением это означает, что, как только «блуждатель» оказывается на границе своей области, он погибает.

До недавнего времени исследователи уделяли сравнительно мало внимания топологической структуре и другим свойствам узловых гиперповерхностей МВФ. На практике применение метода QMC, как правило, связывали прежде всего с возможностью усовершенствовать имеющиеся МВФ с известными узловыми гиперповерхностями.

Пробная функция $\Psi_t(\mathbf{R}, t)$ должна обладать следующими свойствами:

- 1) быть достаточно простой, что позволит быстро вычислить значение самой функции и ее производных;
- 2) быть гладкой и хорошо определенной функцией от аргумента $\mathbf{R}$, чтобы не возникали трудности при вычислении локальных энергий ($\hat{H} \Psi_t / \Psi_t$);
- 3) иметь узловые поверхности, близкие к шредингеровским, чтобы обеспечить достаточно высокую точность рассчитываемой энергии.

Два последних требования выполняются тем лучше, чем ближе Ψ_t к точному решению уравнения Шредингера. Поэтому целесообразно использовать при определении Ψ_t все, что заранее известно об искомом точном решении (условие симметрии, граничные условия и др.).

Одна из рекомендаций авторов работ^{27, 28} состоит в том, чтобы электронное конфигурационное пространство разделить на две части с помощью гиперповерхности, на которой $\Psi(\mathbf{R}) = 0$ для любой пары электронов с параллельными спинами. Тогда полученная МВФ будет обладать необходимой антисимметрией, если она задана положительной по одну сторону и отрицательной по другую сторону узловой гиперповерхности. Для описания возбужденных электронных состояний необходимо большее число таких гиперповерхностей.

Однако нет уверенности в том, что указанное произвольное деление электронного конфигурационного пространства приведет к волновой функции, отвечающей основному состоянию. Более того, далеко не всегда математически допустимое решение уравнения Шредингера имеет физический смысл. В отсутствие строгих правил определения узловых гиперповерхностей для нахождения достаточно точной оценки сверху искомой энергии, по-видимому, необходимо варьировать выбранные узловые гиперповерхности.

Применение уравнения (8) к процессу блуждания с разветвлением сопряжено с определенными трудностями. Дело в том, что скорость разветвления, пропорциональная кулоновскому потенциалу, при сильном сближении «блуждателя» может стать очень большой, что вызовет значительную флуктуацию их числа. Однако такие флуктуации и, следовательно, статистические неопределенности в решении уравнений типа уравнения (8), удастся существенно уменьшить с помощью так называемой процедуры Importance Sampling (IS), введенной ~35 лет тому назад.²⁹ Сущность IS заключается в использовании предварительных знаний о свойствах МВФ с целью сделать квантово-химические расчеты более

корректными, а сама процедура сводится к введению «управляющей» функции $g(\mathbf{R})$, с помощью которой обеспечиваются симметричные требования к искомой функции $\Psi(\mathbf{R}, t)$. Это позволяет оперировать не с $\Psi(\mathbf{R}, t)$, а с $\Phi(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R}, t)g(\mathbf{R})$, благодаря чему значительно повышается точность оценок средних значений физических величин методами QMC.^{26–28}

Чтобы функцию $\Phi(\mathbf{R}, t)$ можно было интерпретировать как плотность вероятности, соответствующую уравнению Шредингера, она должна быть неотрицательной ($\Phi(\mathbf{R}, t) \geq 0$). Это означает, что функции $\Psi(\mathbf{R}, t)$ и $g(\mathbf{R})$ имеют одинаковые знаки. Однако они меняют знак при перестановке электронов с одинаковыми спинами, т.е. в одних областях конфигурационного пространства они положительны, а в других — отрицательны, причем размеры и формы этих областей целиком определяются узловыми поверхностями. Отсюда вытекает, что требование неотрицательной определенности функции $\Phi(\mathbf{R}, t)$ эквивалентно требованию совпадения узловых поверхностей для $\Psi(\mathbf{R}, t)$ и $g(\mathbf{R})$.

Условие наличия идентичных узлов у МВФ и $g(\mathbf{R})$ ограничивает произвол в выборе функции $\Psi(\mathbf{R}, t)$. Вследствие использования приближения фиксированных узлов любая электронная конфигурация должна быть исключена из конфигурационного ансамбля (см. выше), если при сдвиге из $\mathbf{R}$ она пересекает узловую поверхность для $\Psi(\mathbf{R}, t)$. Это требование эквивалентно наличию бесконечно большого барьера (потенциала) при $g(\mathbf{R}) = 0$. «Управляющая» функция $g(\mathbf{R})$ при таком формализме фиксирует узлы МВФ и тем самым влияет на точность вычислений. Чем ближе узловые поверхности «управляющей» и собственной (точной) функций, тем точнее полученное решение уравнения Шредингера.^{26–28}

Выбор оптимальной пробной МВФ определяется компромиссом двух критериев. С одной стороны, желательно, чтобы при расчете методом QMC функция Ψ_t была как можно проще, поскольку в этом случае сильно сокращаются затраты времени на вычисления ее первой и второй производных в точках $\mathbf{R}$ бесспинового конфигурационного пространства (такие вычисления приходится повторять до 10^7 раз).^{26–28} С другой стороны, хотелось бы, чтобы пробная функция Ψ_t была как можно ближе к шредингеровской, поскольку в этом случае уменьшаются статистические отклонения и корректнее локализуются узлы МВФ.

Результаты конкретных расчетов (см. библиографию в работе²⁶) показали, что к приемлемому компромиссу приводит выражение для Ψ_t , равное произведению слэтеровского детерминанта $\det(Q_{kl})$ (k, l — номера строк и столбцов в детерминанте) и электрон-электронного и электрон-ядерного факторов Ястрова (см. библиографию в работах^{26, 28}), накладывающих требуемые условия на Ψ_t при $r_{ij} \rightarrow 0$ и $r_{iA} \rightarrow 0$,

$$\Psi_t(\mathbf{R}) = \det(Q_{kl}) \exp \left(\sum_{i>j} \frac{a_{ij} r_{ij}}{1 + b r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A a_{i,A} r_{i,A}}{1 + b r_{i,A}} \right). \quad (17)$$

Факторы Ястрова позволяют явно учесть корреляцию в движении электронов. Обычно принимают $a_{ij} = 1/8D$ для электронов i и j с параллельными спинами, $a_{ij} = 1/4D$ в случае их антипараллельности, $a_{i,A} = 1/2D$; параметр b рассматривают как варьируемую величину при минимизации энергии (D — коэффициент диффузии, см. формулу (11)).

Поскольку факторы Ястрова положительные, они не скажутся на узлах пробной функции (17), всецело обусловленных слэтеровским детерминантом. Молекулярные орбитали $\phi_k(\mathbf{r})$, как правило, являются линейными комбинациями экспоненциальных функций (линейными комбинациями атомных орбиталей), их находят с помощью процедуры SCF. Попытки использовать многодетерминант-

ные пробные функции SCF вместо одного слэтеровского детерминанта пока что весьма немногочисленны.^{26–28}

Энергетические характеристики, вычисленные методами QMC, как для малых, так и для больших молекул, а также для кластеров обычно гораздо точнее полученных при использовании других квантово-химических подходов; за последние годы благодаря применению методов QMC достигнуты значительные успехи.²⁸ Методы QMC оказались высокоэффективными при изучении достаточно сложных молекул, электрон-позитронных систем, вибронных эффектов и т.д. Однако трудности при их использовании по-прежнему весьма велики, особенно когда рассчитывают многоэлектронные соединения, включающие атомы, более тяжелые, чем атом фтора. В таких случаях точность методов QMC резко снижается. Присущая QMC-расчетам статистическая ошибка, как правило, пропорциональна $t^{-1/2}$ (t — затраченное компьютерное время).³⁰

В настоящее время методы QMC используют прежде всего для усовершенствования уже имеющихся волновых функций, для которых известны узловые гиперповерхности. К сожалению, для МВФ строгое определение узловых гиперповерхностей проблематично.

Тестирование различных вариантов QMC (см. библиографию в работе³¹) показало, что большинство из них численно нестабильны. Этим обусловлены неприемлемые затраты на компьютерное обеспечение, необходимое для достижения высокой точности. Среди детально обсуждавшихся в литературе новаций стоит упомянуть процедуру расщепленных узлов с подпространственным проектированием,³² а также версию метода зеркального потенциала,³³ ориентированную на электронные системы. Весьма успешно модифицируют некоторые старые подходы.^{34, 35}

К сожалению, в большинстве случаев можно оценить, насколько корректно выбраны узловые гиперповерхности МВФ, разделяющие конфигурационное пространство на области постоянства знака, только предварительно решив уравнение Шредингера с приемлемой точностью. При этом, чтобы найденная МВФ имела физический смысл, она должна удовлетворять общим принципам квантовой механики (спиновым и симметричным), которые определили еще в 1925–1926 гг. Паули, Дирак и Гейзенберг.^{36–38} В 1927–1928 гг. Вигнер, Хунд и Гайтлер сформулировали эти принципы в терминах теории групп.^{39–41} Именно в 20-е годы прошлого столетия исследователи уделяли много внимания скрупулезному изучению свойств узловых поверхностей МВФ.

После введения Слэтером⁴² (в 1929 г.) детерминантного представления для МВФ проблема узловых поверхностей надолго оказалась отодвинутой на задний план. Действительно, при использовании слэтеровских детерминантов антисимметрия пробных многоэлектронных функций гарантируется автоматически. К тому же в соответствии с доказанной Левдиным⁴³ теоремой, точная МВФ основного или возбужденных состояний N -электронной системы может быть представлена в виде линейной комбинации всевозможных слэтеровских детерминантов (размерности $N \times N$), в которые входят одноэлектронные спин-орбитали, составляющие математически полный набор базисных функций.

Видимо, под влиянием сказанного выше интерес к детальному изучению структуры узлов МВФ при решении уравнения Шредингера вариационным методом был утерян. В развиваемом методе МВФ данная проблема вновь приобрела первостепенное значение (чем, кстати, еще раз проиллюстрировано уже неоднократно оправдывавшееся утверждение, что всякое новое — это хорошо забытое старое).

III. Метод многоэлектронных волновых функций

Антисимметрия и многообразие узловых поверхностей являются фундаментальными характеристиками МВФ. Если потенциал обладает свойством симметрии, то собственные функции Ψ_i гамильтониана (решения стационарного уравнения Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$) можно классифицировать по неприводимым представлениям соответствующей группы симметрии. В отличие от одноэлектронных орбиталей физически приемлемая МВФ отражает не только точечную симметрию гамильтониана, но и его инвариантность относительно перестановок спиновых и пространственных координат электронов и обращается в нуль на узловых поверхностях, предопределенных перестановочной симметрией. Очевидно, что уже при $N = 3$ даже для основного состояния N -электронной системы построить многоэлектронную волновую функцию Ψ_0 без узлов невозможно.

Узловые поверхности делят все координатное пространство, в котором задана МВФ, на области, внутри которых ее знак постоянен (положителен по одну сторону и отрицателен по другую сторону от каждой узловой поверхности). Поскольку МВФ является $3N$ -мерной, то вряд ли можно полагаться на интуицию при попытках визуализации узловых гиперповерхностей. Наглядно представить последние даже для очень простых систем (He и H_3) удастся лишь с помощью построения трехмерных ($3D$) сечений $3N$ -мерного пространства при фиксированных положениях всех частиц, кроме одного электрона.^{44, 45}

Требования антисимметрии функции Ψ_i относительно перестановок пространственных координат электронов с параллельными спинами, за исключением таких систем, как He (3S), не достаточно для корректного определения координатных узловых поверхностей, хотя оно сильно ограничивает произвол в априорном выборе формы этих поверхностей.³¹ По существу не способен служить эффективным подспорьем и подход Вигнера (который обсужден в работе⁴⁶), ибо он не содержит никаких практических рекомендаций по конструированию координатных (бесспиновых) МВФ с требуемыми симметричными свойствами. Метод, изложенный ниже, учитывает ограниченность общепринятой трактовки фундаментального принципа Паули.

Каноническое толкование принципа Паули для многоэлектронных атомов состоит в том, что двум электронам с одинаковыми спинами запрещено находиться в одном и том же состоянии, задаваемом четверкой квантовых чисел. В приближении HF искомую МВФ представляют в виде слэтеровского детерминанта, гарантируя тем самым выполнение принципа Паули и антисимметричность по отношению к соответствующим перестановкам электронов.

Условие антисимметрии МВФ означает наличие в многомерном конфигурационном пространстве определенного набора узловых поверхностей. Вероятность обнаружить электронную конфигурацию на этой поверхности равна нулю. Не вызывает сомнения тот факт, что для любой многоэлектронной системы решение стационарного уравнения Шредингера должно обратиться в нуль на некоторой узловой поверхности. Среди возможного многообразия многомерных узловых поверхностей есть такие, которыми определяются конфигурации, соответствующие нахождению пары электронов с одинаково ориентированными спинами в одной точке пространства. Запрет подобных конфигураций принципом Паули автоматически учитывается при построении антисимметричной МВФ. Однако в действительности наряду с указанными конфигурациями принцип Паули запрещает и множество других, казалось бы, вполне допустимых конфигураций.⁴⁷

Основное отличие излагаемого подхода от хартри-фоковского заключается в исследовании возможного вида узловых поверхностей. Это позволяет существенно сузить чрезмерно широкий класс приемлемых антисимметричных функций, выделив только те, которые удовлетворяют граничным условиям, вытекающим из модернизированной трактовки⁴⁷ принципа Паули. Можно показать, например, что слэтеровские детерминанты, отвечающие различным электронным конфигурациям, обращаются в нуль на несопадающих поверхностях; поэтому расчеты методом CI медленно сходятся, ибо нужно взять очень много детерминантов с разными узловыми поверхностями, чтобы приблизиться к истинной (шредингеровской) МВФ и к соответствующей узловой поверхности. Если бы мы могли определять *a priori* узловые поверхности и использовать их для построения пробных МВФ, то сходимость квантово-химических расчетов происходила бы существенно быстрее, а точность была выше.

Кроме того, благодаря использованию симметрической группы при конструировании МВФ, расчетная процедура сильно упрощается, поскольку для системы из N электронов исходная задача без потери точности в конечном итоге сводится к $N!$ идентичным задачам, но с уменьшенной областью интегрирования.^{47, 48} Действительно, если в системе со спином S имеется $K = (N/2) + S$ электронов со спиновыми координатами $s_i = +1/2$ (множество I), и $N - K = (N/2) - S$ электронов с $s_j = -1/2$ (множество J), то из полной группы перестановок S_N можно выделить подгруппы S_K и S_{N-K} , действующие на элементы множеств I и J соответственно. Прямое произведение этих подгрупп $S_K \times S_{N-K} \equiv S(I, J)$ естественно назвать «спин-инвариантной подгруппой», поскольку ее элементы действуют только на электроны с одинаковыми проекциями спина.⁴⁹

Применение «спин-инвариантных подгрупп» при решении уравнения Шредингера позволяет оперировать не со всей многоэлектронной волновой функцией $\Psi(r_1, s_1; \dots; r_N, s_N)$, а только с той ее частью, которая антисимметрична по отношению к перестановкам электронов, содержащимся в $S(I, J)$. Полная МВФ легко восстанавливается из этой части с помощью соответствующих операций симметрии. При таком подходе число интегралов, необходимых для вычисления матричных элементов гамильтониана, уменьшается в $M = N! / [(N/2 + S)!(N/2 - S)!]$ раз.

Вопрос о практических способах построения имеющих физический смысл функций $\Psi(r_1, s_1; \dots; r_N, s_N)$ из бесспиновых функций, которые зависят только от пространственных координат r_i и обладают необходимыми свойствами симметрии, был всесторонне исследован Фоком.⁴⁶ При этом как принцип Паули, так и уравнение для полного спинового момента количества движения

$$\hat{S}^2 \Psi(x_1, \dots, x_N) = S(S+1) \Psi(x_1, \dots, x_N) \quad (18)$$

(через x_i обозначена совокупность пространственных координат и спиновой переменной i -го электрона) были учтены автором работы⁴⁶ математически строго. Представив оператор $\hat{S}^2$ в виде

$$\hat{S}^2 = N - \frac{N^2}{4} + \sum_{i < j} \hat{P}_{ij}, \quad (19)$$

где $\hat{P}_{ij}$ — оператор перестановки спиновых переменных s_i и s_j , Фок выразил полную МВФ системы N электронов через единственную бесспиновую волновую функцию (для k электронов с одинаково ориентированными и $(N-k)$ электронов с противоположно ориентированными спинами)

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_N) \quad (20)$$

и указал для последней следующие необходимые и достаточные свойства симметрии:

1) антисимметричность относительно k аргументов слева от вертикальной черты в ряду (20), например

$$\Psi(r_2, r_1, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_N);$$

2) антисимметричность относительно $(N-k)$ аргументов справа от черты в ряду (20), например

$$\Psi(r_1, \dots, r_k | r_{k+2}, r_{k+1}, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_N);$$

3) так называемая циклическая симметрия, выражаемая следующими равенствами:

при $(N-k)$ четном

$$(1 + P + P^2 + \dots + P^{N-k}) \Psi = 0, \quad (21)$$

при $(N-k)$ нечетном

$$(1 - P + P^2 - \dots - P^{N-k}) \Psi = 0, \quad (22)$$

где через P обозначена циклическая перестановка аргументов $(r_k, r_{k+1}, \dots, r_N)$, т.е. перестановка, в которой каждый член цикла $(r_k, r_{k+1}, \dots, r_N)$ заменяется следующим, а последний член — первым.

Из равенств (21) и (22) вытекает, в частности, что система из двух электронов с нулевым суммарным спином ($S = 0$, $N = 2$, $k = 1$) описывается симметричной шредингеровской функцией, а ее триплетное состояние ($S = 1$, $N = 2$, $k = 0$) — антисимметричной функцией относительно электронных пространственных координат. Шредингеровская волновая функция не зависит от спиновых переменных, однако результирующий спин в данном случае находит свое отражение в ее свойствах, предопределяя симметрию и узловые поверхности.

Исключительно важным для квантовой химии примером многоэлектронной функции, удовлетворяющей трем указанным выше условиям симметрии, является произведение двух определителей⁴⁶

$$\Psi = |A| \cdot |B|, \quad (23)$$

где

$$|A| = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_{k+1}) & \dots & \varphi_{N-k}(r_{k+1}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_{N-k}(r_N) \end{vmatrix}, \quad |B| = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_k(r_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_k) & \dots & \varphi_k(r_k) \end{vmatrix}$$

и $2k \leq N$.

Эти определители составлены из одного набора одноэлектронных орбиталей $\{\varphi_1(r), \varphi_2(r), \dots, \varphi_{N-k}(r)\}$, причем больший из них содержит все $(N-k)$ орбиталей, а меньший — только первые k входящих в набор волновых функций.

Аналогичное рассмотрение^{48, 50–55} свойств симметрии и узлов МВФ, имеющих физический смысл и учитывающих наиболее содержательные свойства узловых поверхностей, позволило сформулировать теорему,⁷ являющуюся обобщением теоремы Куранта–Гильберта⁵⁶ об узлах собственных функций эллиптических операторов, а также теоремы, доказанной Жислиным,⁵⁷ об узлах собственных функций оператора Шредингера в отсутствие требования их перестановочной антисимметрии. В соответствии с формулировкой теоремы, приведенной в работе⁷, существует собственная функция $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)$ N -электронного оператора Шредингера

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}}, \quad (24)$$

отвечающая основному электронному состоянию со спином S , узловые поверхности которой делают евклидово пространство $|\mathbf{R}^{3N} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ не менее чем на

$$L = (N/2 + S)!(N/2 - S)!$$

областей $\Omega_1, \dots, \Omega_L$ постоянства знака. Любую из этих областей Ω_i можно считать фундаментальной, а все остальные — ее копиями. Полная многоэлектронная волновая функция Ψ_0 может быть восстановлена по выделенной ее части с помощью операций симметрии.

Непрерывная функция Ψ_0 внутри каждой из областей постоянства знака не равна нулю, но обращается в нуль на ее границе. Благодаря разбиению всего пространства R^{3N} на L таких областей Ω_i нахождение МВФ «упрощается» в $\sim L$ раз без потери точности вследствие перехода от области интегрирования по R^{3N} к области Ω_i . При большом N число L велико. К тому же в данном случае нет нужды заботиться о симметрии искомой функции и ее спиновой части, выделенной в виде множителя, а достаточно только, чтобы она обратилась в нуль на границе фундаментальной области.

Возможность восстановить полную МВФ с помощью операций симметрии, безусловно, должна облегчить высокоточные расчеты наблюдаемых величин и конструирование пробных МВФ стационарных состояний заданной мультиплетности. С учетом математически строго обоснованной возможности замены антисимметризации по общей группе перестановок S_N на антисимметризацию по спин-инвариантной подгруппе $S(I, J)$ этой группы (см. выше) объем вычислений при численном решении уравнения Шредингера должен в целом сократиться в $L \times M = N!$ раз. Например, для молекулы LiH ($N = 4$) можно ожидать повышения производительности расчетной процедуры по сравнению с традиционно применяемой до 24 раз, а для CH₄ ($N = 10$) — до 3 628 800 раз.

Для любой атомной или молекулярной системы каждому электронному состоянию соответствуют узловые поверхности МВФ. Свойство антисимметрии МВФ по отношению к перестановкам частиц присуще исключительно многоэлектронным системам. Многоэлектронные волновые функции существенно отличаются от привычных для химиков одноэлектронных функций — АО или МО. (Отметим, что МВФ в методе CI представляется в виде суммы антисимметризованных произведений одноэлектронных функций.⁴³) Например, пространственная часть МВФ триплетного состояния атома гелия в приближении HF имеет вид

$${}^3\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)], \quad (25)$$

где φ_1 и φ_2 — хартри-фоковские АО. Даже если координаты, допустим, электрона 1 таковы, что отвечают узлу φ_1 -АО, т.е. $\varphi_1(r_1) = 0$, тем не менее функция ${}^3\Psi(r_1, r_2)$ не обязательно обращается в нуль, поскольку слагаемое $[-\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)]$ может быть ненулевым. Условие ${}^3\Psi(r_1, r_2) = 0$ достигается лишь при совпадении обеих составляющих в правой части уравнения (25). Аналогично можно считать, что (за исключением основных состояний двухэлектронных систем, для которых пространственная антисимметрия исключена полностью) антисимметризованная МВФ обладает узлами, даже если она построена из безузловых АО или МО.

Вместе с тем в случае состояния 3S атома гелия его МВФ точно выражается через электрон-ядерные (r_1, r_2) и межэлектронное (r_{12}) расстояния.⁵⁸ Поскольку МВФ должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов 1 и 2, т.е.

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = -\Psi(r_2, r_1, r_{21}), \quad (26)$$

то с учетом $r_{12} = r_{21}$ получим условие $r_1 = r_2$, при котором МВФ обращается в нуль.

К сожалению, исключительно мало случаев, когда только на основе соображений симметрии удастся *a priori* установить для МВФ точную форму узловой поверхности раз-

мерности $(3N - 1)$. Как правило, эта задача оказывается неразрешимой прежде всего вследствие большого числа переменных.

С учетом особой значимости узлов МВФ представляется целесообразным ввести специальный множитель в выражение для пробной волновой функции, явно задающий форму ее узловой поверхности. При этом другой множитель достаточно определить лишь в одной из областей постоянства знака МВФ (см. выше). Согласно выдвинутой гипотезе,^{8, 47} собственные функции N -электронного оператора Шредингера имеют узловые поверхности, определяемые уравнением с потенциальными функциями вида

$$U_{ij} = \sum_{k \neq i, j}^N \left(\frac{e^2}{r_{ki}} - \frac{e^2}{r_{kj}} \right) - \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A e}{r_{Ai}} - \frac{Z_A e}{r_{Aj}} \right) \equiv 0. \quad (27)$$

При этом предполагается, что электроны (i, j) имеют одинаково ориентированные спины. Это означает, что любым двум электронам с параллельными спинами запрещено находиться на одной и той же эквипотенциальной поверхности (принцип запрета эквипотенциальных поверхностей).

В общем случае следует ожидать, что для разнотипных изоэлектронных соединений формы эквипотенциальных поверхностей будут разными прежде всего вследствие различий в ядерных конфигурациях. В соответствии с принципом запрета эквипотенциальных поверхностей необходимо наличие у функции $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ таких узлов, которыми обладает совокупность потенциальных функций U_{ij} электронно-ядерной системы. Данным требованием определяется вид и минимальное число узловых поверхностей, имеющих отношение к перестановке координат для любой из пар электронов. При этом отпадает необходимость в антисимметрии решения, поскольку она, как отмечено выше, гарантируется автоматически процедурой дальнейшего построения полной МВФ.

Искомой функции $\Psi(r_1, \dots, r_N)$, безусловно, могут принадлежать дополнительные узловые поверхности, отсутствующие у совокупности потенциальных функций U_{ij} . Более того, не исключено, что выдвинутая гипотеза в целом не найдет достаточно аргументированного подтверждения, однако ее проверка с помощью высокоточных неэмпирических расчетов простейших тестовых объектов представляется целесообразной.

IV. Апробация метода многоэлектронных волновых функций

Изложенные выше положения, составляют платформу метода МВФ. Их можно подтвердить на простейшем примере — расчете основного триплетного состояния атома гелия (3S). Химики-экспериментаторы обычно относятся к «квантовой химии гелия» как к бесполезной и неинтересной. Однако уникальная возможность получить результаты исключительно высокой точности стала причиной, по которой атом гелия наиболее часто выбирают в качестве тестовой системы для проверки многоэлектронных теорий.

В 1959 г. Пекерис,⁵⁹ используя 1078-членную пробную функцию, получил наилучшее в то время значение полной энергии для основного состояния $1s^2$ (1S) атома гелия

$$E_0 = -2.903724375 \text{ а.е.}$$

Позднее,⁶⁰ обратившись к подходу, предложенному Фоком,⁶¹ удалось уменьшить базисный набор до 246 функций и повысить точность расчета. При этом найдено значение

$$E_0 = -2.9037243770326 \text{ а.е.}$$

Таким же способом и с помощью дополнительного анализа⁶² при использовании только 230-членной функции того же вида было получено значение

$$E_0 = -2.90372437703407 \text{ а.е.}$$

Отметим, что по некоторым оценкам⁶³ для достижения сравнимой точности в методе CI потребовалось бы $\sim 10^4$ членов в разложении Лежандра и $\sim 10^{12}$ электронных конфигураций.

Расчеты состояния $1s2s$ (3S) целесообразно проводить принципиально иным способом.⁶⁴ Формально перестановка частиц в конфигурационном пространстве $\{r_1, r_2, r_{12}\}$ означает взаимозамену r_1 и r_2 при $r_{12} = r_{21}$. Следовательно, поверхность $r_1 = r_2$ разделяет конфигурационное пространство на две области, причем в одной из них ($r_1 \geq r_2$ или $r_2 \geq r_1$) требуется найти решение уравнения Шредингера с учетом наложенного на волновую функцию граничного условия

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12})|_{r_1=r_2} = 0.$$

При таком подходе можно использовать пробные волновые функции двух типов

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = (e^{-\alpha r_1} - e^{-\alpha r_2})e^{-\beta(r_1+r_2)}\Psi_n^s(r_1, r_2, r_{12}), \quad (28)$$

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = (e^{-\alpha r_1} - e^{-\alpha r_2})e^{-\beta(r_1+r_2)}\Psi_n^u(r_1, r_2, r_{12}), \quad (29)$$

где Ψ_n^s — симметричный, а Ψ_n^u — произвольный полином, содержащий n слагаемых. Первый экспоненциальный множитель в этих функциях отвечает условию антисимметрии, а второй — требованию их быстрого обращения в нуль при больших расстояниях электронов от ядра. Функция (28) является антисимметричной, чего нельзя сказать о функции (29), однако, она может быть отражена в другую половину конфигурационного пространства, антисимметрично относительно поверхности $r_1 = r_2$.

Практическое преимущество использования выражения (29) состоит в том, что класс функций, которыми аппроксимируется решение уравнения Шредингера, существенно шире, так как множество симметричных полиномов $\{\Psi_n^s\}$ является подмножеством множества произвольных полиномов $\{\Psi_n^u\}$, благодаря чему полиномиальное разложение (29) сходится заметно быстрее, чем разложение (28). Отказ от ограничений по симметрии позволяет с помощью произвольных полиномов строить более широкий класс пробных функций. Например, в случае полинома второй степени выражения (28) и (29) принимают следующий вид:

$$\Psi_7^s = a_0 + a_1(r_1 + r_2) + a_2r_{12} + a_3(r_1^2 + r_2^2) + a_4r_1r_2 + a_5(r_1 + r_2)r_{12} + a_6r_{12}^2 \quad (n = 7),$$

$$\Psi_{10}^u = b_0 + b_1r_1 + b_2r_2 + b_3r_{12} + b_4r_1^2 + b_5r_2^2 + b_6r_1r_2 + b_7r_1r_{12} + b_8r_1r_{12} + b_9r_{12}^2 \quad (n = 10).$$

Для состояния 3S атома гелия при произвольном полиноме пятой степени $\{\Psi_{47}^u\}$ (47 варьируемых линейных коэффициентов⁶⁴) получена энергия $^3E = -2.1752288$ а.е., которая меньше рассчитанной Пекерисом⁵⁹ с использованием функции, содержащей 715 параметров, на $5 \cdot 10^{-7}$ а.е. (экспериментальное значение 3E составило -2.175230 а.е.). Этот пример свидетельствует о некотором преимуществе применения метода МВФ в прикладных квантово-химических расчетах.

Для примера на рис. 1 показано, как выглядит в декартовых координатах узловая поверхность атома гелия в триплетном состоянии, отвечающая принципу запрета эквипотенциальных поверхностей. Рисунок наглядно иллюстрирует факт, что в этом состоянии, независимо от расстояния между электронами, запрещенным должно быть их расположение на одной сфере с центром в атомном ядре.

В качестве «тестовой системы» наряду с гелием традиционно используют литий. Атом лития обладает тремя электронами и может служить простейшей модельной частицей, для которой эффекты корреляции электронов, во-первых, весьма существенны (вследствие незамкнутости

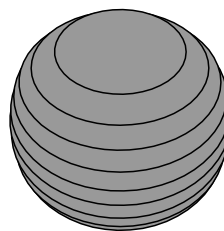


Рис. 1. Сферическая форма узловой поверхности для триплетного состояния атома гелия.

электронной оболочки) и, во-вторых, включают вклады от основных и валентного электронов. Поэтому не случайно, что в последние годы для основного состояния 2S этого атома выполнен ряд квантово-механических расчетов высокой точности.

В данном контексте отметим, что в случае трехэлектронных систем с одним неспаренным электроном структуру трех 9-мерных подпространств и действие на них транспозиций P_{ij} (парных перестановок, принадлежащих спин-инвариантной группе S_3) можно представить в виде схемы,⁴⁷ изображенной на рис. 2. Видно, что каждое из трех 9-мерных подпространств разделено на две области постоянства знака МВФ (волнистая линия). Любая точка конфигурационного пространства $(r_1s_1; r_2s_2; r_3s_3)$ с заданными координатами (r) и спинами (s) трех электронов попадает в одно из этих подпространств. Очевидно, что три пространственные функции, соответствующие схеме, приведенной на рис. 2, взаимосвязаны, и достаточно найти решение стационарного уравнения Шредингера только для одного из подпространств.⁷

К числу наиболее точных относится детальный вариационный расчет⁶⁵ атома лития, проведенный с использованием пробной волновой функции

$$\Psi_t = A \sum_{\mu=1}^M C_{\mu} \phi_{\mu} \chi_{\mu}, \quad (32)$$

где A — антисимметризатор, M — число базисных функций, C_{μ} — вариационно определяемые коэффициенты разложения;

$$\phi_{\mu} = R_{\phi}(r_1, r_2, r_3, r_{12}, r_{13}, r_{23}) \cdot \exp(-\alpha_{\mu}r_1 - \beta_{\mu}r_2 - \gamma_{\mu}r_3), \quad (33)$$

$R_{\phi}(r_1, r_2, r_3, r_{12}, r_{13}, r_{23})$ — произведение расстояний r в нескольких степенях, $\alpha_{\mu}, \beta_{\mu}, \gamma_{\mu}$ — варьируемые параметры; χ_{μ} — собственные дублетные спиновые функции (все одинаковые)

$$\chi_{\mu} = \chi = \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3), \quad (34)$$

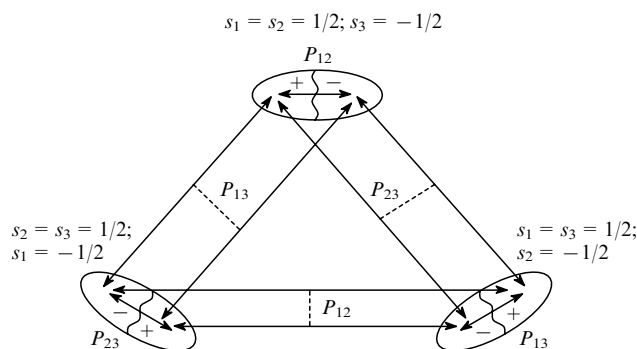


Рис. 2. Схема устройства конфигурационного пространства для основного состояния трехэлектронной системы (см. текст).

α и β — функции, зависящие от спиновых координат электрона.

В случае многочленной пробной функции (32) число варьируемых показателей экспонент чрезмерно велико. Поэтому эту функцию конструировали почленно, причем оптимизировали лишь показатели экспонент вновь добавляемых членов. Без подобного ограничения расчет на ЭВМ типа CRAY-1M оказался невозможным. Однако следует подчеркнуть, что для 296-членной функции попытка новой оптимизации показателей экспонент первых пяти базисных функций ($\varphi_1, \dots, \varphi_5$) привела к пренебрежимо малому исправлению полной энергии, вследствие чего от дальнейшего проведения процедуры новой оптимизации авторы работы⁶⁵ отказались.

Анализ 296-членной функции⁶⁵ для атома лития с учетом распределения ее компонент по трем подпространствам (см. рис. 2) показал,⁶⁶ что значительная часть этих компонент имеет узловые поверхности $r_i = r_j$, отвечающие гипотезе, высказанной в работе⁸. Остальные компоненты обладают узловыми поверхностями, отличия которых от поверхностей $r_i = r_j$ несущественны. Результаты данного анализа можно также отнести к аргументам в пользу принципа запрета эквипотенциальных поверхностей.

Кроме того, были выполнены⁶⁷ специальные сравнительные расчеты основного состояния (2S) атома лития в одинаковых базисах (функции типа (33), но при использовании, с одной стороны, стандартной процедуры антисимметризации (E_1),⁶⁵ а с другой — граничных условий, соответствующих принципу запрета эквипотенциальных поверхностей (E_2)). Полученные с помощью IBM PC-486 значения полной энергии (в а.е.) следующие:

n	m	E_1	E_2
1	5	7.421257	7.444296
2	17	7.465906	7.470490

(n — максимальный порядок функции типа (33) в базисе, m — число функций в базисе). Сравнение значений энергии, приведенных выше, с экспериментальной величиной $E = -7.478069$ а.е. (см.⁶⁵) показало, что при наложении граничных условий, отвечающих упомянутому принципу, можно достичь лучшего согласия с экспериментом при использовании небольших и умеренного размера базисных наборов. Для атома лития, как и для атома гелия, получено⁶⁷ существенное улучшение сходимости.

Для основного состояния атома лития вид эквипотенциальных поверхностей и их сечений, конечно, сложнее, чем для возбужденного триплетного состояния атома гелия. Тем не менее наглядное представление об узловых поверхностях для электронов 1 и 2 с параллельными спинами может быть получено, если зафиксировать положение электрона 3 с противоположным спином на некотором расстоянии r_3 от ядра атома лития. Согласно принципу запрета эквипотенциальных поверхностей (см. уравнение (27)), необходимо проанализировать выражение

$$\frac{3}{r_1} - \frac{1}{r_{13}} = C, \quad (35)$$

в котором C может быть любым действительным числом. Тогда, например, в плоскости (x, y) для декартовых координат ядра $(0,0)$ и третьего электрона $(2,0)$ атома лития получится набор эквипотенциальных линий. Одна из таких линий, отвечающая $C = 0.3$, изображена на рис. 3,а. В результате ее вращения вокруг оси x получится слегка искаженная сферическая поверхность с полостью, размеры которой достаточно малы (рис. 3,б,с). При $C \sim 0.25$ полость становится

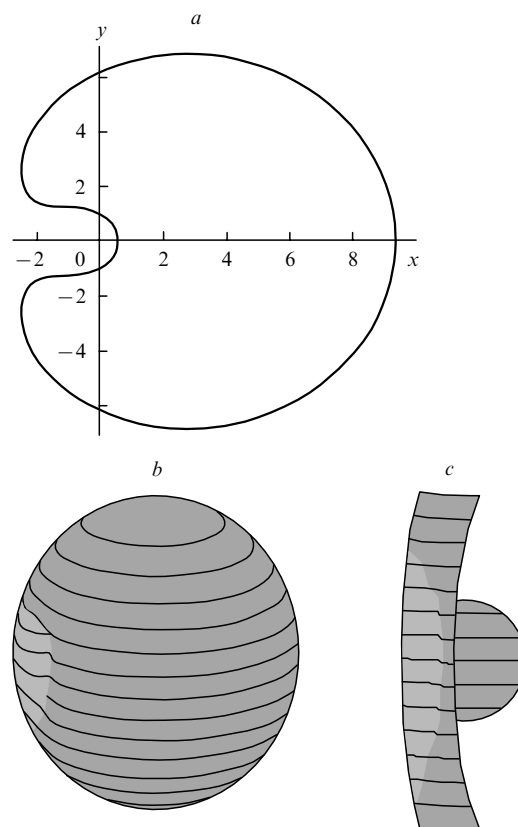


Рис. 3. Эквипотенциальная поверхность ($C = 0.3$) для основного состояния атома лития.

а — сечение в вертикальной плоскости, б — трехмерное изображение, с — увеличенная вогнутая часть узловой поверхности.

замкнутой и располагается во внутренней области замкнувшейся несколько искаженной сферической поверхности.

Еще более весомой должна быть роль предопределения узловых поверхностей в квантово-химических расчетах молекулярных систем, поскольку для них обычно чуть ли не каждая базисная функция имеет свою узловую поверхность, нередко очень сильно отличающуюся от поверхностей других функций.

Так, расчет триплетного состояния $^3\Sigma_u^+$ молекулы водорода методом DQMC при межъядерном расстоянии 1.4 а.е. проведен³¹ в предположении, что пробная волновая функция Ψ_t должна быть симметричной относительно вращения вокруг межъядерной оси z и антисимметричной при инверсии относительно центра инверсии на оси z . В работе³¹ использовали следующую пробную волновую функцию, удовлетворяющую этим условиям:

$$\Psi_t = \{\exp[-a(r_{1A} + r_{2B})] - \exp[-a(r_{2A} + r_{1B})]\} \exp\left[\frac{br_{12}}{(1 + cr_{12})}\right], \quad (36)$$

где $a = 1.0$, $b = 0.25$, $c = 0.25$ (а.е.)⁻¹. Видно, что $\Psi_t = 0$ при $r_{1A} - r_{1B} = r_{2A} - r_{2B}$. При использовании функции (36) получено значение $E = -0.7838 \pm 0.0007$ а.е., хорошо согласующееся со значением -0.7830 а.е., найденным⁶⁸ вариационным методом.

Для триплетного состояния молекулы водорода с учетом принципа запрета эквипотенциальных поверхностей (см. уравнение (27)) анализу подлежит выражение

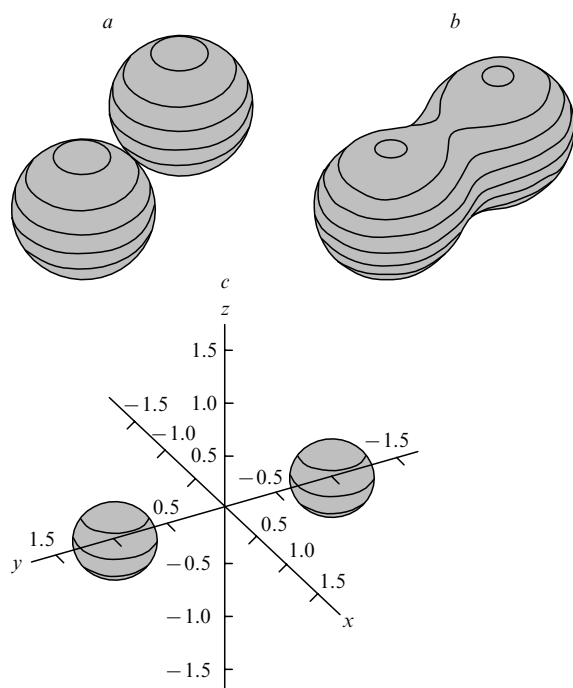


Рис. 4. Вид эквипотенциальных поверхностей для триплетного состояния молекулы водорода при $C = 2$ (a), $C < 2$ (b) и $C > 2$ (c).

$$\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} = C, \quad (37)$$

в котором C — любое положительное число, а r_{1A} и r_{1B} — расстояния от электрона 1 до каждого из двух протонов, находящихся на расстоянии R друг от друга. Узловые поверхности для триплетного состояния молекулы водорода изображены на рис. 4. При $C = 2$ (см. рис. 4,a) эквипотенциальная поверхность имеет форму «гантели».

При $C < 2$ точка касания двух искаженных сфер исчезает, и по мере последовательного приближения C к нулю каждая внешняя эквипотенциальная поверхность в рассматриваемом множестве становится все более похожей на сферу, сплюснутую сверху и снизу (см. рис. 4,b). Именно этого и следовало ожидать, имея в виду «предельный переход» в триплетное состояние атома гелия с увеличением r_{1A} и r_{1B} до такой степени, что расстоянием R между протонами можно пренебречь.

При $C > 0$ «гантель» оказывается разорванной на две замкнутые топологически несвязанные части эквипотенциальной поверхности, в центре каждой из которых расположен «свой» протон (см. рис. 4,c). При нахождении первого электрона на одной части такой разъединившейся поверхности, сосредоточенной вокруг ядра A , второму электрону запрещено находится не только на ней, но и на другой части данной поверхности с центром на ядре B .

V. Заключение

Темы современных конференций по квантовой химии и ее компьютерным приложениям включают теоретические разделы, посвященные молекулярной спектроскопии, межмолекулярным взаимодействиям, квантовой молекулярной динамике, современной теории валентных связей, методам учета корреляции электронов, достижениям теории функционала плотности, компьютерному квантово-химическому прогнозированию свойств материалов для новой техники и

биологической активности соединений, результатам анализа элементарных процессов в конденсированных средах, расчетам поверхностей потенциальной энергии и установлению механизмов химических реакций, а также разработке новых методов квантовой химии для изучения электронного строения молекулярных систем в основном и возбужденных состояниях. К последнему из упомянутых научных направлений относится развиваемый метод многоэлектронных волновых функций.

Современное состояние высокоточных расчетов *ab initio*, несмотря на достигнутые успехи, нельзя назвать удовлетворительным. По-прежнему не решены проблемы учета корреляции электронов в молекулярных системах с открытыми электронными оболочками и квазивырожденными состояниями. Существуют также проблемы математического характера. Если их удастся решить, то развитие метода МВФ существенно ускорится.

В последние годы возобновился интерес к методу валентных связей (Valence Bond, VB), что ярко отражено в небольшом обзоре⁶⁹. Неизбежность возрождения метода VB, в свое время утратившего свое первостепенное значение в теоретической химии, предопределена тем, что он основан на концепции химической связи.

Теория VB получила распространение в 1930-е годы благодаря работам Л.Полинга. Но уже в 1950-е годы наиболее популярной стала небезуспешно развивавшаяся в то время теория МО. Негативному отношению к методу VB способствовал в том числе и тот факт, что для молекулы кислорода с помощью этого метода было предсказано не парамагнитное (экспериментально установленное и воспроизведенное методом МО), а диамагнитное основное состояние с льюисовским спариванием электронов. Результаты этого и ряда подобных приложений метода VB позволили «заклеймить» его как провальный.

Причина таких провалов кроется в несовершенстве первоначального варианта данного метода: по существу в то время он был сведен к упрощенному резонансному варианту с непродуктивным подсчетом резонансных структур. На фоне теории резонанса даже простой метод МО выглядел гораздо плодотворнее. Поначалу он привлек внимание спектроскопистов (благодаря унифицированной трактовке оптических, ИК- и УФ-спектров), радиоспектроскопистов (ставших интерпретировать спектры ЭПР на основе нового понятия «спиновая плотность»), а затем и химиков-органиков (убедившихся в надежности предложенного качественного объяснения стабильности разнообразных систем и, следовательно, в возможности осознанного планирования новых целенаправленных экспериментов).

Анализ реакционной способности органических соединений во времена стремительного развития теории МО осуществлялся почти исключительно в рамках последней, о чем свидетельствует феноменальная популярность правил Вудворда–Хофмана. Безоговорочное предпочтение отдавалось схемам МО и при интерпретации спектроскопических данных.

Безусловно, «перекося» в пользу теории МО был также обусловлен прогрессом в вычислительной технике. В частности, повсеместно доступным стал универсальный пакет квантово-химических программ GAUSSIAN с исключительными расчетными возможностями. Поэтому химики-экспериментаторы все чаще начали обращаться к тем, кто мог выполнить хотя бы полуколичественные квантово-химические расчеты интересующих их систем.

Вместе с тем время показало, что метод МО с полным учетом конфигурационного взаимодействия эквивалентен методу VB с учетом всех ионных структур. Взаимосвязь методов МО и VB отражает распространяющаяся тенденция

локализовать рассчитанные МО, а мышление в терминах локализованных орбиталей соответствует теории VB.

Использование метода МО целесообразнее в тех случаях, когда для понимания явления существен учет делокализации электронов. При расчетах больших молекул предпочтительнее применение метода МО, поскольку получаемые для них волновые функции менее громоздки, чем в методе VB.

В то же время в рамках теории VB легче представить процесс перераспределения электронов в ходе химических превращений или механизм формирования активационных барьеров в разнообразных химических процессах с помощью корреляционных диаграмм состояния валентных связей. Такие диаграммы позволяют предсказывать активационные барьеры исходя из структурных параметров реагентов, их потенциалов ионизации, сродства к электрону, энергии синглет-триплетного расщепления для разрывающейся химической связи, характера влияния заместителей, сольватационных эффектов и т.п. Обращение к моделям VB привело к открытию нового типа связывания в металлических кластерах (ферромагнитного связывания), установлению строения необычных комплексов переходных металлов и т.д. Перечисленное выше свидетельствует о существенной роли метода VB в теоретической химии.⁶⁹

Химики-экспериментаторы вряд ли откажутся от наглядных резонансных структур. Однако следует помнить, что существуют два подхода к описанию электронного строения и физико-химических свойств молекул, которые плодотворно дополняют, а не исключают друг друга.

Для повышения достоверности результатов любого квантово-химического метода требуется более адекватное описание движения электронов. Исходя из общих представлений, следует ожидать, что прежде всего важен учет корреляции в движении «индивидуальных» электронных пар. Это предположение основывается на том, что принцип Паули вообще запрещает трем или большему числу электронов находиться в одной точке конфигурационного пространства, уменьшая тем самым корреляционную ошибку для подобных электронных групп (конгломератов). Поэтому многие современные методы исследования корреляционных эффектов в той или иной форме содержат «интуитивную концепцию» электронных пар.

Запрет принципом Паули «тройных электронных столкновений» недвусмысленно указывает, что данный принцип как-то соотносится с узловыми поверхностями. Мы попытались отразить вряд ли вызывающее серьезные возражения соответствие между принципом Паули и узловыми поверхностями посредством простой физической гипотезы, согласно которой двум электронам с параллельными спинами запрещено находиться на одной эквипотенциальной поверхности.

Безусловно, предложенная гипотеза нуждается во всесторонней проверке и дальнейшем развитии. Возможно, она окажется несостоятельной для сложных молекулярных систем, а может быть, ее удастся уточнить или видоизменить, но в любом случае сама постановка задачи сохранит актуальность. При ее успешном решении откроются новые перспективы для разработок высокоточных квантово-химических методов, поскольку из множества наборов антисимметричных МВФ, которые могут служить базисом при нахождении приближенных решений уравнения Шредингера, удастся уверенно выделить оптимальный для каждой конкретной системы.

Устанавливать *a priori* некоторые узловые поверхности МВФ (в том числе для вырожденных состояний) позволяет обобщенный теоретико-графовый метод, при использовании которого узлы МВФ классифицируют с точностью до эквивалентности, причем конфигурационное пространство разбивается на минимальное число областей постоянства

знака.⁷⁰ Фермиевская корреляция электронов с параллельными спинами, обусловленная принципом Паули и соотносящаяся с геометрией узловых поверхностей МВФ, занимает особое положение.^{71, 72} Вызывает интерес новый тип корреляционных эффектов, названных геометрическими,⁷¹ которые тесно связаны с минимумами электронной плотности в возбужденных состояниях двухэлектронного атома. Вследствие этих эффектов оказываются запрещенными, казалось бы, вполне приемлемые электронные конфигурации, так как происходит «выталкивание» одного из электронов из внутренних трехмерных областей координатного пространства при нахождении другого электрона на определенном расстоянии от атомного ядра.

Детальный анализ волновых функций атома бериллия в приближении Хартри–Фока показал,⁷³ что при проведении конкретных квантово-химических расчетов не исключено появление у получаемых функций ложных узлов вследствие неполноты и специфики базиса, ограничений по сходимости итерационной процедуры и т.п. Вместе с тем необходимо иметь в виду и то, что даже если предпринятые поиски принципиально новых направлений в современной квантовой химии окажутся не во всем одинаково успешными, в целом данный раздел науки дополнительно обогатится полезным опытом.

Казалось бы, принцип Паули настолько хорошо известен, что любые комментарии к нему излишни. Однако на проверку оказывается, что до сих пор нет ответа даже на вопрос: «А что же именно запрещает принцип Паули в той или иной многоэлектронной системе?». Трудность понимания принципа Паули отметил еще Л. де Бройль: «... на сегодняшний день почти невозможно понять, каким образом две тождественные частицы взаимно запрещают друг другу занять одно и то же состояние».⁷⁴ У Р.Фейнмана было еще более категоричное мнение относительно данного принципа: «Это, видимо, одно из немногих мест в физике, когда правило формулируется очень просто, хотя столь же простого объяснения ему не найдено. По-видимому, это означает, что мы до конца не понимаем лежащего в его основе принципа. Будем считать его пока одним из законов Вселенной».⁷⁵

Литература

1. Н.Д.Чувылкин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, 660 (1990)
2. *Encyclopedia of Computational Chemistry. Vols 1–5.* (Eds P.v.R.Schleyer, N.L.Allinger, T.Clark, J.Gasteiger, P.A.Kollman, H.F.Schlaefel III, P.R.Schreiner). Wiley, Chichester, 1998
3. *Quantum Chemistry: Basic Aspects, Actual Trends.* (Ed. R.Carbo). Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1989
4. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, М.Н.Глуховцев. *Успехи химии*, **58**, 1067 (1989)
5. Н.П.Гамбарян, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **58**, 1945 (1989)
6. Е.А.Смоленский, Н.Д.Чувылкин. В кн. *Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по квантовой химии*. Казань, 1991. С. 293
7. Е.А.Смоленский, И.В.Станкевич. *Теорет. мат. физика*, **88**, 46 (1991)
8. Е.А.Смоленский. *Докл. АН СССР*, **304**, 595 (1989)
9. M.Krauss, W.J.Stevens. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 357 (1984)
10. P.Hohenberg, W.Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**, 86 (1964)
11. W.Kohn, L.J.Sham. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965)
12. *Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics.* (Eds J.P.Dahl, J.Avery). Plenum, New York; London, 1984
13. R.O.Johes. In *Ab initio Method in Quantum Chemistry. Pt. I.* (Ed. K.P.Lawley). Wiley-Interscience, New York, 1987
14. R.G.Parr, W.Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York; Oxford, 1989

15. T.Ziegler. *Chem. Rev.*, **91**, 651 (1991)
16. J.Andzelm, E.Wimmer. *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280 (1992)
17. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.*, **96**, 2155 (1992)
18. B.G.Johnson, P.M.W.Gill, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5612 (1993)
19. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
20. G.J.Laming, V.Termath, N.C.Handy. *J. Chem. Phys.*, **99**, 8765 (1993)
21. E.Fermi. *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928)
22. L.H.Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**, 542 (1927)
23. M.Karelson, V.Lobanov, A.R.Katritzky. *Chem. Rev.*, **96**, 1027 (1996)
24. R.O.Jones, O.Gunnarsson. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 107 (1985)
25. O.Gunnarsson, R.O.Jones. *Phys. Rev. B*, **31**, 7588 (1985)
26. B.H.Wells. In *Methods in Computational Chemistry. Vol. 1.* (Ed. S.Wilson). Plenum, New York; London, 1987. P. 311
27. D.M.Ceperley, L.Mitas. *Adv. Chem. Phys.*, **93**, 1 (1996)
28. J.B.Anderson. In *Reviews in Computational Chemistry. Vol. 13.* (Eds K.B.Lipkowitz, D.B.Boyd). Wiley-VCH, New York, 1999. P. 133
29. R.C.Grimm, R.G.Storer. *J. Comput. Phys.*, **7**, 134 (1971)
30. D.R.Garmer, J.B.Anderson. *J. Chem. Phys.*, **86**, 4025 (1987)
31. J.B.Anderson, C.A.Traynor, B.M.Boghosian. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7418 (1991)
32. D.M.Ceperley, B.Bernu. *J. Chem. Phys.*, **93**, 552 (1990)
33. J.Carlson, M.H.Kalos. *Phys. Rev. C*, **32**, 1735 (1985)
34. K.Jankowski. In *Methods in Computational Chemistry. Vol. 1.* (Ed. S.Wilson). Plenum, New York; London, 1987. P. 1
35. T.Koga. *J. Chem. Phys.*, **96**, 1276 (1992)
36. W.Pauli. *Z. Phys.*, **31**, 765 (1925)
37. P.A.M.Dirac. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **112**, 661 (1926)
38. W.Heisenberg. *Z. Phys.*, **38**, 411 (1926)
39. E.Wigner. *Z. Phys.*, **40**, 492, 883 (1927)
40. F.Hund. *Z. Phys.*, **43**, 788 (1927)
41. W.Heitler. *Z. Phys.*, **46**, 47 (1928)
42. J.C.Slater. *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929)
43. P.-O.Löwdin. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959)
44. B.Anderson. *Phys. Rev. A*, **35**, 3550 (1987)
45. R.N.Barnett, P.J.Reynolds, W.A.Lester. *J. Chem. Phys.*, **82**, 2700 (1985)
46. В.А.Фок. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **10**, 961 (1940)
47. Е.А.Смоленский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1666 (1995)
48. И.В.Станкевич, Е.А.Смоленский, Н.С.Зефилов. *Докл. АН СССР*, **314**, 213 (1991)
49. Е.А.Смоленский, М.С.Молчанова, М.Х.Клин, Н.Д.Чувылкин. В кн. *Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по теоретической органической химии*. ВАТОХ, Волгоград, 1991. С. 103
50. Е.А.Смоленский, И.В.Станкевич, Н.С.Зефилов. *Докл. АН СССР*, **317**, 413 (1991)
51. Е.А.Смоленский. *Докл. АН СССР*, **266**, 160 (1982)
52. Е.А.Смоленский. *Докл. АН СССР*, **289**, 664 (1986)
53. Е.А.Смоленский. *Журн. физ. химии*, **62**, 3273 (1988)
54. Е.А.Смоленский, Н.С.Зефилов. *Докл. АН*, **329**, 40 (1993)
55. Е.А.Smolenskii, S.A.Shpilkin, N.S.Zefirov. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **36**, 409 (1996)
56. Р.Курант, Д.Гильберт. *Методы математической физики. Т. 1.* Гостехиздат, Москва; Ленинград, 1951
57. Г.М.Жислин. *Успехи математических наук*, **16** (1), 149 (1961)
58. D.M.Ceperley. *J. Stat. Phys.*, **63**, 1237 (1991)
59. C.L.Pekeris. *Phys. Rev.*, **115**, 1216 (1959)
60. K.Frankowski, C.L.Pekeris. *Phys. Rev.*, **146**, 46 (1966)
61. В.А.Фок. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **18**, 161 (1954)
62. D.E.Freund, B.D.Huxtable, J.D.Morgan. *Phys. Rev. A*, **29**, 980 (1984)
63. D.P.Carroll, H.J.Silverstone, R.M.Metzger. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4142 (1979)
64. Е.А.Смоленский. *Теорет. и эксперим. химия*, **19**, 523 (1983)
65. F.W.King, M.P.Bergsbaken. *J. Chem. Phys.*, **93**, 2570 (1990)
66. Е.А.Smolenskii, T.S.Pivina, S.A.Shpilkin, L.K.Maslova, N.D.Chuvilkin. In *Euro Pyro 95*. Tours, France. 1995. P. 503
67. Е.А.Smolenskii, P.P.Aristov, S.Ya.Itshenko, S.A.Shpilkin. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **36**, 402 (1996)
68. W.Kolos, C.C.J.Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960)
69. R.Hoffmann, S.Shaik, P.C.Hiberty. *Acc. Chem. Rec.*, **36**, 750 (2003)
70. S.N.Maximoff, S.A.Shpilkin, E.A.Smolenskii. *Phys. Rev. A*, **61**, 2250 (2000)
71. Е.А.Смоленский, С.Н.Максимов, С.А.Шпилькин. *Докл. АН*, **394**, 65 (2004)
72. Е.А.Смоленский, С.Н.Максимов, С.А.Шпилькин. *Докл. АН*, **362**, 187 (1998)
73. J.Hachmann, P.T.A.Galek, T.Yanai, G.K.-L.Chan, N.C.Handy. *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 55 (2004)
74. Л.де Бройль. *Революция в физике*. Атомиздат, Москва, 1965. С. 213
75. Р.Фейнман, Р.Лейтон, М.Сэндс. В кн. *Фейнмановские лекции по физике. Т. 8. (Квантовая механика. Часть I)*. Мир, Москва, 1966. С. 34

QUANTUM-CHEMICAL METHODS FOR THE CONSTRUCTION OF WAVE FUNCTIONS OF MULTIELECTRON SYSTEMS ALTERNATIVE TO THE HARTREE-FOCK APPROXIMATION

N.D.Chuvylkin, E.A.Smolenskii, N.S.Zefirov

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328*

The modern quantum-chemical methods for the construction of approximate multielectron wave functions differing from the traditional HartreeFock approximation are considered. The attention is focused on the methods based on the use of symmetric group and nodal surfaces of multielectron wave functions. A new interpretation of the Pauli principle is discussed.

Bibliography — 75 references.

Received 9th March 2005