



**Анисимов Артемий Андреевич**  
*Выпускник 11 химического класса СУНЦ МГУ*

## Вычислительная химия

С появлением достаточно мощных компьютеров стало возможно проводить разнообразные расчёты быстро и эффективно. Благодаря этому было сформировано новое направление изучения химии – вычислительная. В этой статье мы расскажем о том, чем занимаются учёные, выбравшие эту область науки для своих исследований.

С 1980-ых годов, с развитием технологий машинного обучения, дискретной математики и топологии, выделился новый раздел химии: математическая химия. Её не стоит путать с вычислительной химией, поскольку они используют разные методы для решения задач (основные методы математической химии основаны на теории графов (молекулярный граф) и топологическом индексе). Также существует ещё немало подразделов компьютерной химии, например, молекулярное моделирование и молекулярная механика, но их от вычислительной химии отличает необязательность обращения к квантовой механике при решении задач.

Первые теоретико-химические расчёты были произведены Уолтером Хайтлером и Фрицем Лондоном в 1927 году с использованием теории валентных связей. Далее, с развитием и распространением вычислительной техники в 1940-х годах, стало возможным решать волновые уравнения для сложных атомных си-

стем. В 1951 году вышла статья Клеменса С. Дж. Рутана, которая надолго стала одной из самых цитируемых статей журнала «Обзор современной физики» – в ней излагался метод линейной комбинации атомных и молекулярных орбиталей. Термин «вычислительная химия» впервые упоминается в книге Сиднея Фернбаха и Абрахама Хаскелла Тауба «Компьютеры и их роль в физических науках». В 1980-х начал выходить журнал вычислительной химии «Journal of Computational Chemistry», а в 1998 и 2013 годах достижения в области вычислительной химии были отмечены Нобелевской премией (Уолтер Кон за развитие теории функционала плотности и Джон Попл за разработку вычислительных методов в квантовой химии; Мартин Карплус, Майкл Левитт и Арие Варшел за разработку многомасштабных моделей сложных химических систем).

За прошедшие годы было придумано немало методов компьютерного моделирования химических процессов.

## Методы компьютерного моделирования

Вычислительную химию можно рассматривать в качестве подраздела квантовой химии, поэтому для погружения в вычислительную химию стоит иметь какое-то представление о квантовой. Главная задача этой науки состоит в решении уравнения Шрёдингера или уравнения Дирака для атомов и молекул. Эти уравнения описывают состояния какой-либо квантовомеханической системы (атома, молекулы, электрона и т.п.) и их эволюцию во времени с помощью волновой функции, которая и является их решением. Их отличие состоит в том, что первое не учитывает собственный момент импульса частиц, в отличие от второго.

Волновая функция представляет из себя вектор состояния и физического смысла не несёт. Физический смысл имеет квадрат модуля волновой функции: он определяет вероятность нахождения частицы в данной точке в данный момент времени. Проблема волновой функции в том, что её невозможно аналитически вычислить для системы, состоящей из более чем одной частицы. Поэтому для практических расчетов используют приближённые методы.

Можно выделить три приближения, которые используются в квантовой химии: Борна – Оппенгеймера, Хартри и МО ЛКАО. Приближение Борна – Оппенгеймера основано на том, что массы электрона и ядра атома отличаются как минимум в 1800 раз, поэтому движение электронов и ядер можно разделить. Также обычно опускают влияние релятивистских эффектов (явления, наблюдаемые при скоростях частиц, сравнимых со скоростью света). Это позволяет представить волновую функцию всей системы как произведение волновой функции электронов и ядер и работать с ними по отдельности. Приближение Хартри постулирует, что движение одного электрона не зависит от других. Это даёт возможность рассматривать не волновую функцию, описывающую все электроны сразу, а отдельную волновую функцию

каждого электрона, внося небольшие поправки на взаимодействие с другими электронами. И последнее приближение МО ЛКАО, применяющееся для расчётов молекул, состоит в следующем: молекулярная орбиталь может быть представлена в виде линейной комбинации атомных орбиталей.

Исходя из этих приближений, было разработано множество методов вычислительной химии, которые можно разделить на полуэмпирические методы и методы *ab initio* (переводится «с начала»). Полуэмпирические методы используют приближения, чтобы упростить вычисления, а в методах *ab initio* всё рассчитывается «с нуля».

Рассмотрим метод Хартри – Фока. В 1927 году Дуглас Хартри предложил метод решения уравнения Шрёдингера для многоэлектронных систем. Идея уравнений Хартри была следующая: решения зависят от себя же. Это происходит потому, что мы рассматриваем не взаимодействия электронов друг с другом, а их взаимодействие с усреднённым электрическим полем, которое зависит от координат электронов. Поэтому, если найти волновые функции электронов в первом усреднённом поле, а затем с их помощью найти выражение для нового усреднённого поля, то эти поля будут отличаться. Для устранения этого противоречия уравнения Хартри надо решать методом итераций. То есть сначала выберем какую-то базисную волновую функцию, решим систему с её использованием и получим уже другую функцию. Затем подставляем полученную функцию в эту же систему и решаем ещё раз. Повторяем, пока решение  $s_{n-1}$  не перестанет отличаться от решения  $s_n$ .

Но в классических уравнениях Хартри не учитывалась одна вещь: вид волновой функции большого количества электронов. Дело в том, что такая волновая функция должна менять знак при перестановке двух электронов, а функция всей системы, получаемая как произведе-

ние одноэлектронных функций по методу Хартри, не удовлетворяла этому условию. Тогда Владимир Александрович Фок предложил использовать вместо произведения одноэлектронных функций определитель Слейтера (по сути, просто определитель матрицы из одноэлектронных волновых функций). После этого вид многоэлектронной волновой функции стал удовлетворять всем требованиям.

У метода Хартри – Фока есть множество вариаций. Например, его релятивистское расширение: метод Хартри – Фока – Дирака. Или обобщение, позволяющее использовать не только одноэлектронные базисные функции, но и двухэлектронные, тем самым делая базис точнее.

Но у этого метода есть существенная проблема: очень большое время вычисления. Поэтому для систем, содержащих более 20 атомов, посчитать что-либо крайне сложно. К тому же ещё не до конца решена проблема корреляционной энергии (в методе Хартри – Фока не учитывается то, что электроны пытаются расположиться на наибольшем расстоянии друг от друга, из-за чего возникает погрешность).

Классический метод Хартри – Фока сложен для расчетов, поэтому для теоретического описания больших квантовомеханических систем используются его **упрощения**. Исторически первый из таких методов – CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap – «полное пренебрежение дифференциальным перекрытием»). В этом методе полностью отказываются от учёта перекрытия атомных орбиталей (приближение нулевого дифференциального перекрытия). Это приближение крайне нефизично, поскольку химическая связь образуется в результате перекрытия орбиталей, поэтому в настоящее время этот метод практически не используется.

Его расширенным аналогом является метод INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap – «частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием»). По сути он не отличается от CNDO, но пренебрегает не всеми пере-

крываниями атомных орбиталей, отчего расчёт становится точнее.

Первым же достаточно точным методом можно считать разработанный командой Майкла Дьюра MINDO (Modified INDO – «модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием»). Данные, полученные этим методом, зачастую очень близки к экспериментальным, несмотря на то, что MINDO по своей сути всего лишь модификация INDO. В MINDO кулоновские интегралы (то есть взаимодействия между электронами на разных орбиталях, выраженные численно) оцениваются по формуле Оно – Клопмана, энергию отталкивания атомных ядер и одноэлектронные интегралы (интегралы, выражающие энергию взаимодействия между электроном и ядром и кинетическую энергию ядра) также оценивают по формулам. Несмотря на то, что для применения этого метода нужно использовать параметры, которых для элементов 1-го и 2-го периодов насчитывается 102, вариация данного метода используется до сих пор.

Следующий метод – MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap – «модифицированное пренебрежение двухатомным перекрытием»). Методы, о которых сказано выше, неадекватно описывали молекулы, содержащие неподелённые электронные пары. MNDO учитывает перекрытие атомных орбиталей одного атома. Также из-за изменений в способе расчёта одной величины количество используемых параметров сокращается от 102 в MINDO до 42.

Последние упрощения метода Хартри – Фока: AM1 (Austin model I, назван в честь города Остин, где расположен университет, в котором работает группа Дьюара) и PM3 (Parameter model 3). AM1 является самым популярным методом на данный момент. В нём, по сравнению с MNDO, устранена переоценка дальнего межатомного взаимодействия. PM3 же – лишь небольшая модификация AM1, которая затрагивает только параметры.

Есть и другие методы. Учет корреляционной энергии в методах, основанных на уравнениях Хартри – Фока, очень сложен. Относительно простой подход к оценке этой энергии даёт **метод, основанный на теории функционала плотности**. Основное его отличие состоит в том, что рассматривается не волновая функция системы, а её электронная плотность. Она задается функцией, которая описывает вероятность обнаружения какого-либо электрона системы в данной точке. Такой подход позволяет улучшить точность расчётов для объёмных систем, требуя при этом намного меньше времени и ресурсов, чем другие методы.

Ещё один метод – **конфигурационное взаимодействие**. Если в методе Хартри-Фока мы получали функцию в виде одной матрицы, то волновая функция конфигурационного взаимодействия представляет из себя комбинацию из нескольких таких функций, получаемых, например, при переносе одного электрона на более высокую по энергии орбиталь. Эта комбинация уменьшает теоретически рассчитываемую энергию системы, поскольку уменьшается межэлектронное отталкивание вследствие расселения электронов по большему числу орбиталей. Этот метод лучше учитывает энергию корреляции электронов в сравнении с методом Хартри – Фока.

Ещё одну группу составляют **методы, основанные на теории возмущений**. Этот метод используется для учёта электронной корреляции волновых функций, найденных с помощью какого-либо приближённого метода. Гамильтониан системы (оператор Гамильтона, описывающий полную энергию квантовомеханической системы) представляется в виде изначального оператора Гамильтона (в котором не учтены поправки на корреляционное взаимодействие), для которого уже известна волновая функция, с небольшой поправкой. Эту поправку вычисляют и находят искомым Гамильтониан.

Последний метод – метод связанных кластеров. В этом методе используется приближение о независимости электронных пар для лучшего учёта корреляционной энергии. Оно подразумевает, что можно рассмотреть только попарное взаимодействие электронов. Такой подход позволяет очень точно оценивать энергию корреляционного взаимодействия, а комбинация этого метода CCSD (Coupled Cluster method with Single and Double excitations – «метод связанных кластеров с одиночным и двойным возбуждением») и метода, основанного на теории возмущений MP4 (Møller-Plesset perturbation theory – «теория возмущений Моллера-Плессета») – CCSD(T) – является одним из самых применяемых на практике.

## Интервью

Мы взяли интервью у Максима Игоревича Козлова – одного из преподавателей сборной Москвы, который занимается вычислительной химией, чтобы понять, насколько актуально и сложно заниматься этим в настоящее время.

– Какие знания нужны для того, чтобы начать изучать методы вычислительной химии?

– *Нужно, само собой, знать квантовую химию, квантовую механику, физическую химию. В свою очередь, чтобы*

*освоить эти дисциплины, нужны математический анализ и линейная алгебра. Кроме того, зачастую приходится программировать. И общее пожелание для всех тех, кто хочет заниматься наукой – нужно знать английский язык, чтобы читать статьи и выступать на конференциях.*

– Над чем работаете сейчас?

– *Моя диссертация была про нефотохимическое тушение флуоресценции. В светопоглощающих комплексах ЛНСИ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Light-harvesting complex II – светособирающий комплекс 2-го типа, комплексы пигмента и белка в фотосинтезирующих организмах, выполняющие функцию первичного поглощения света для запуска фотосинтеза.

есть каротиноиды и хлорофиллы. Особенность каротиноидов состоит в том, что они хорошо поглощают энергию с переходом во второе возбуждённое состояние, а первое возбуждённое состояние «тёмное» – в него нельзя перейти при поглощении энергии, и оно, наоборот, поглощённую энергию легко рассеивает. Этим «тёмным» состоянием растения пользуются, когда имеется избыток света – растения таким образом избавляются от лишней энергии, защищая себя от фотоповреждений. Однако было непонятно, как каротиноиды попадают в это состояние, что провоцирует рассеивание энергии (считается обычно, что какие-то колебания, но какие – неясно) и какие конкретно каротиноиды в этом участвуют.

Сейчас я работаю вместе с коллегами над другой темой. Обычно все фотосистемы содержат хлорофиллы *a* и *b*, но сравнительно недавно обнаружили организмы, содержащие хлорофиллы *d* и *f*, которые способны поглощать более длинноволновый свет. Соответственно, нужно понять, во-первых, где в реакционных центрах конкретно находятся эти новые хлорофиллы, во-вторых, понять, что меняется при добавлении этих хлорофиллов, кроме поглощаемой длины волны.

– Что Вы можете сказать про актуальность вычислительной химии?

– Вычислительная химия будет всё более актуальна. Это сравнительно молодая наука, которая активно развивается – появляются новые методы, кото-

рые позволяют описывать молекулы более точно. Кроме того, развивается техника: появляются новые процессоры, новые видеокарты, собирают суперкомпьютеры – что расширяет возможности. Если раньше молекула водорода – это был предел возможностей, то сейчас можно проводить расчёты для больших молекул – хлорофиллов или даже целых фотосистем.

Расчёты позволяют сделать то, что невозможно осуществить экспериментально. Невозможно посмотреть внутрь фотосистемы, как там переносится энергия, какие конкретно колебания при этом задействуются – это можно описать только с помощью теории. С помощью расчётов можно моделировать, как молекулы цепляются к мембранам клеток, и таким образом разрабатывать лекарства. Можно рассчитать энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и предсказывать возможность протекания реакций, можно описывать механизмы реакций.

– Каково значение вычислительной химии?

– Специалисты в области вычислительной химии нужны прежде всего в научных группах, занимающихся фундаментальными исследованиями, или в научных группах, которые разрабатывают новые лекарства, новые материалы, новые подходы к синтезам. Моделирование – обычно начало длинного пути, которое позволяет понять, какие молекулы и материалы предпочтительнее дальше развивать или синтезировать.

## Литература

1. Аникеенок О.А. Еремин М.В. Метод самосогласованного поля в приближении Хартри – Фока: учеб.-метод. пособие. – Казань: Казан. ун-т, 2019. – 30 с.
2. C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. 2nd Edition. – John Wiley & Sons Ltd, the Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2004. – 624 p.
3. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчётные методы квантовой химии. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2002. – 30 с.
4. Ширяев А.К. Квантовая химия. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2020. – 134 с.
5. Вычислительная химия. – [https://hmong.ru/wiki/Computational\\_Chemistry](https://hmong.ru/wiki/Computational_Chemistry).
6. Young D. Introduction to Computational Chemistry. – <http://www.ccl.net/cqa/documents/dyoung/topics-orig/compchem.html>.

7. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. (Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности). Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». – Нижний Новгород, 2006. – 82 с.