

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической химии

В.А.Блатов, А.П.Шевченко, Е.В.Пересыпкина

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

*Допущено советом по химии УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 – Химия*

Издательство «Универс-групп»
2005

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

ББК 24.5
УДК 548.3
Б 68

Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В.

Б 68 Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие. Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 32 с.
ISBN 5-467-00066-7

Учебное пособие предназначено для студентов химического факультета СамГУ, изучающих курсы «Квантовая механика и квантовая химия» и «Компьютерная химия» в рамках учебных планов подготовки химиков-специалистов и химиков-бакалавров. В первой части пособия изложены теоретические основы наиболее распространенных в настоящее время полуэмпирических расчетных методов квантовой химии и даны рекомендации по их практическому применению. Вторая часть включает описание лабораторных работ вычислительного практикума по курсу «Компьютерная химия» и содержит ряд задач, предназначенных для выработки у студентов навыков работы с современными полуэмпирическими расчетными методами.

ББК 24.5
УДК 548.3

Рецензент доц. В.Ю. Лосев (Самарский государственный университет)

ISBN 5-467-00066-7

© Блатов В.А., Шевченко А.П.,
Пересыпкина Е.В., 2005

Основные физические законы, необходимые для построения математической теории большей части физики и всей химии, полностью известны, трудность только в том, что точное применение этих законов приводит к слишком сложным уравнениям. Следовательно, желательно развить приближенные практические методы, которые могут объяснить главные особенности сложных атомных систем без привлечения слишком сложных расчетов

П.А.М. Дирак

Вынесенное в эпиграф высказывание одного из основателей квантовой механики, создателя ее релятивистского раздела, относится к 1929 г. Это был период бурного развития новой теории и ее методов, применения их к расчету все новых физических и химических объектов. Успех первых расчетов изолированных атомов и молекулы водорода породил эйфорию среди физиков. По воспоминаниям В. Гейзенберга, в 1925-1927 гг. разработавшего матричный вариант квантовой механики, это было удивительное время, когда казалось, что ключ ко всем тайнам природы найден и осталось только последовательно и аккуратно его использовать. Однако, как это уже не раз бывало в истории физики, природа оказалась неизмеримо сложнее. Очень скоро выяснилось, что точное решение молекулярного уравнения Шрёдингера невозможно даже для простейшей молекулярной системы – иона H_2^+ . Последовательное применение приближенного метода решения – метода самосогласованного поля Хартри-Фока-Рутаана (ССП ХФР) – для молекул, состоящих лишь из нескольких атомов, наталкивалось на непреодолимые вычислительные проблемы. Разработка в 1931 г.

Э.Хюккелем одноименного метода расчета π -электронных систем была первой удачной практической реализацией сформулированной П.А.М. Дираком программы, но вместе с тем явилась лишь первым шагом на длинном пути развития расчетных методов квантовой химии. О том, насколько трудным был этот процесс, говорит хотя бы тот факт, что незначительно модифицированный простой метод Хюккеля использовался до середины 70-х годов, а его вариант с расширенным базисом, созданный Р. Хоффманом в 1963 г., применяется до сих пор.

Поиск оптимальных путей решения молекулярного уравнения Шрёдингера в рамках схемы ССП изначально шел по двум основным направлениям. Первое из них включает методы *ab initio*¹, рассмотренные в пособии [1], которые даже в настоящее время редко применяются для расчета молекул и молекулярных фрагментов, содержащих более 10 атомов. Данное методическое пособие посвящено второй группе расчетных методов – так называемым полуэмпирическим методам, в последнее время приобретающим все большую популярность благодаря бурному развитию органической и биоорганической химии. Именно создание и совершенствование этих методов позволило квантовой химии стать рабочим инструментом химика и внедриться в лабораторную практику. Вместе с тем, несмотря на достигнутый прогресс, полуэмпирические методы не являются панацеей при решении реальных химических задач, обладая рядом недостатков и ограничений. Корректное использование методов этой группы предусматривает четкое понимание химиком-практиком их возможностей и круга задач, для решения которых они предназначены. Цель данного пособия – выработка у студентов навыков решения практических химических задач с использованием современных полуэмпирических методов, реализованных в комплексе программ HYPERCHEM [2]. При изложении материала предполагалось, что читатель знаком с методами *ab initio* в объеме пособия [1], а также с основами квантовой механики.

¹ *ab initio* (лат.) – «от начала».

1. Полуэмпирические методы квантовой химии

1.1. Сущность полуэмпирических методов

Неэмпирические (*ab initio*) методы, оставаясь наиболее точными и последовательными расчетными методами квантовой химии, тем не менее обладают принципиальными недостатками, затрудняющими их широкое применение:

- большая трудоемкость расчетов, связанная с тем, что время расчета растет как n^4 (где n – число базисных атомных орбиталей (АО)), требует применения суперкомпьютеров уже для молекул с $n \sim 200$ –250, что соответствует числу атомов $N=10$ –20 при использовании расширенного базиса;
- до сих пор не решена проблема полного учета корреляционной энергии E_{corr} , величина которой в некоторых случаях сопоставима с энергией достаточно прочной ковалентной связи, хотя и мала по сравнению с полной энергией молекулы (E_{tot}). Так, например, для молекулы HF расчет ССП в хартри-фоковском пределе дает следующие характеристики:

Таблица 1

Полная энергия (E_{tot}) и энергия диссоциации (E_D) молекулы HF по данным эксперимента и расчета

Характеристика	Эксперимент	Расчет ССП ХФР
E_{tot} , эВ	-2734.16	-2722.65
E_D , эВ	-6.08	-4.11

Хотя относительная ошибка в расчете полной энергии молекулы не превышает 0.5%, оценка химически значимой энергии диссоциации (E_D), рассчитываемой по формуле

$$E_D = E_{tot} - E_{at},$$

где E_{at} – энергия изолированных атомов, составляющих молекулу, сопровождается относительной ошибкой более 30% и абсолютной ошибкой $1.97 \text{ эВ} = 45.5 \text{ ккал/моль}^1$, что сравнимо с энергией ковалентной связи во многих двухатомных молекулах:

Таблица 2

Длина связи (R_0) и энергия диссоциации (E_D) гомоядерных двухатомных молекул I и II периода по данным эксперимента

Характеристика	H ₂	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
R_0 , Å	0.75	2.67	1.59	1.31	1.10	1.21	1.42
E_D , ккал/моль	103	25	69	150	225	118	36

¹ Полезно помнить соотношения между основными единицами измерения энергии, используемыми в физике и химии: 1 хартри (a.e.u.)=27.21 эВ; 1 эВ=23.06 ккал/моль; 1 ккал/моль=4.18 кДж/моль; 1 кДж/моль=83.6 см⁻¹.

Таким образом, точность расчета должна быть повышена еще, по крайней мере, на порядок!

Полуэмпирические методы являются попыткой решить указанные проблемы и обладают следующими важными отличиями от методов *ab initio*:

- вводятся приближения, при помощи которых сокращается общее количество двухэлектронных интегралов ($\mu\nu | \rho\sigma$);
- некоторые двухэлектронные интегралы, а также одноэлектронные интегралы $H_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \widehat{H} | \varphi_\nu \rangle$ и интегралы перекрывания $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle$ не рассчитывают, а оценивают, опираясь на экспериментальные данные.

Подчеркнем, что принципиально, с точки зрения подхода к решению молекулярного уравнения Шредингера, полуэмпирические и неэмпирические методы не различаются. Для полуэмпирических методов характерна та же общая схема расчета, что и для методов *ab initio* [1]. Разница состоит в том, что каждая стадия расчета существенно упрощается.

Указанные отличия определяют как достоинства, так и недостатки полуэмпирических методов. Основные преимущества по сравнению с методами *ab initio* заключаются в следующем:

- скорость расчета увеличивается на несколько порядков (табл. 3). Действительно, в неэмпирических методах количество двухэлектронных интегралов (m), на расчет которых затрачивается основная часть машинного времени, $m \propto n_t^4$, где n_t – общее число АО для всех атомов в молекуле с учетом выбранного базиса. В полуэмпирических методах в общем случае $m \propto n_v^3$, где n_v – общее число валентных АО, однако, как правило, m еще меньше за счет дополнительных приближений. В результате становится возможным расчет крупных органических молекул, содержащих 100–200 атомов¹;
- для отдельных классов химических соединений (в основном органических) точность расчета некоторых характеристик молекул полуэмпирическими методами может оказаться не ниже и даже выше, чем методами *ab initio*. Это связано с тем, что параметризация полуэмпирических методов проводится по экспериментальным значениям определенных характеристик реальных веществ и, естественно, эти значения воспроизводятся с высокой точностью.

¹ По оценкам, приведенным в [5], полуэмпирический метод MINDO/2 действует в 30 раз быстрее, чем *ab initio* в базисе OST-3G для молекул типа C₃ (например, для пропана), в 60 раз быстрее для молекул типа C₄ и в 120 раз быстрее для молекул типа C₇.

Таблица 3

Число двухэлектронных интегралов и относительное время их расчета в различных полуэмпирических методах и в методе *ab initio* на примере молекулы пропана

Интегралы и время расчета	Полуэмпирические методы			Метод <i>ab initio</i> в базисе OST-3G
	CNDO	INDO, MINDO	MNDO, AM1, PM3	
1-центровые	11	26	173	368
2-центровые	55	55	568	6652
3-, 4-центровые	0	0	0	31226
Общее число	66	81	741	38226
Относительное время расчета*	1	1.2	11	580

*Оценка времени расчета учитывает только расчет интегралов. На самом деле реальное замедление расчета при усложнении метода еще больше за счет усложнения сопутствующих математических операций.

Ограничения полуэмпирических методов имеют те же корни, что и их достоинства. Такая особенность характерна для всех расчетных методов квантовой химии и обусловлена невозможностью однозначного выбора наиболее оптимального соотношения в параметрах «точность расчета»–«скорость расчета». Для всех полуэмпирических методов характерны следующие недостатки:

- как правило, точность расчета полуэмпирическими методами ниже, чем методами *ab initio* в расширенном (биэкспоненциальном или более сложном) базисе;
- круг объектов, а также набор их физических характеристик, которые могут быть изучены данным полуэмпирическим методом с удовлетворительной точностью, ограничен особенностями использованной в этом методе схемы параметризации. Обычно полуэмпирические методы используют для расчетов органических веществ. Рассмотрение металлоорганических, в том числе комплексных соединений требует специальных схем параметризации. Ниже будут кратко рассмотрены ограничения каждого конкретного метода;
- предыдущий недостаток, а также «нефизичность» многих приближений полуэмпирических методов (см. ниже) является причиной того, что в рамках этих методов затруднительно, а часто и невозможно предсказать и объяснить существование аномалий в свойствах, а также появление новых свойств, не характерных для соединений рассматриваемого ряда. Иначе говоря, полуэмпирические методы являются хорошим подспорьем химика-практика, позволяя оценить свойства изучаемой системы без проведения сложного эксперимента, но мало пригодны для химика-

теоретика, стремящегося объяснить или предсказать появление новых свойств.

Учитывая перечисленные достоинства и недостатки, становится понятным, что успех практического применения полуэмпирических методов во многом зависит от знания особенностей приближений и схемы параметризации каждого метода и налагаемых ими ограничений на круг объектов и свойств, поддающихся корректному расчету. Рассмотрим далее конкретные методы в порядке повышения их сложности. В нашу задачу не входит изучение всех полуэмпирических методов, а лишь наиболее распространенных и широко используемых в настоящее время. Все перечисленные ниже методы входят в комплекс расчетных программ HYPERCHEM [2]. Возможности практического применения каждого метода кратко охарактеризованы в Приложении 1.

1.2. Современные полуэмпирические методы и их особенности

1.2.1. Метод CNDO

Метод CNDO¹ исторически является первым полуэмпирическим методом, в котором удачно выбранная схема параметризации и совокупность приближений позволили проводить расчеты практически любых органических соединений, состоящих из атомов-органогенов (С, Н, N, О). Предшественники метода CNDO – простой метод Хюккеля и метод Паризера-Парра-Попла (ППП) – использовали π -электронное приближение и были предназначены для исследования только молекул, содержащих π -систему. Метод CNDO разработан в 1965 г. группой Дж. Попла² и по сути открыл эру широкого использования полуэмпирических методов, которая продолжается до сих пор. Все более поздние методы, в которых точность расчетов повышалась за счет улучшения схемы параметризации и частичного отказа от некоторых приближений, сохраняют идейную основу этого метода и являются его потомками. Поэтому мы рассмотрим особенности метода CNDO наиболее подробно, хотя в настоящее время на практике он уже используется очень редко.

Основные приближения метода CNDO

1. Приближение МО ЛКАО.

¹ Complete Neglect of Differential Overlap – Полное Пренебрежение Дифференциальным Перекрыванием (русская аббревиатура – ППДП).

² Профессор Джон А. Попл (США, род. 1925 г.) – один из «отцов» компьютерной химии, лауреат Нобелевской премии по химии за 1998 г. С конца 60-х годов по настоящее время занимается разработкой методов *ab initio* в рамках одного из наиболее популярных программных комплексов для квантовохимических расчетов GAUSSIAN.

2. *Валентное приближение.* При построении МО используют только АО валентной оболочки, а при заполнении МО рассматривают только электроны, находящиеся на этих АО («валентные»¹ электроны). Считается, что остальные электроны (невалентные электроны или электроны «остова») не принимают непосредственного участия в связывании и лишь экранируют заряд ядра атома. При расчетах всех интегралов, в отличие от методов *ab initio*, используют *базис орбиталей слейтеровского типа*.
3. *Приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП).* Это центральное и наиболее принципиальное приближение всех полуэмпирических методов. Коротко его можно сформулировать следующим образом: любые две АО не имеют общих точек (не перекрываются). Математически приближение НДП отражается формулой

$$\varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} dV = 0. \quad (1)$$

Именно благодаря этому приближению скорость расчета в полуэмпирических методах гораздо выше, чем в методах *ab initio*. Действительно, в соответствии с ним все трех- и четырехцентровые двухэлектронные интегралы $(\mu\nu | \rho\sigma)$, $(\mu\mu | \rho\sigma)$ и $(\mu\nu | \rho\rho)$, на расчет которых тратится основная доля машинного времени в неэмпирических методах, равны нулю, а среди одно- и двухцентровых интегралов ненулевыми являются только кулоновские интегралы $(\mu\mu | \nu\nu)$ и $(\mu\mu | \mu\mu)$. Подчеркнем, что приближение НДП *не имеет физического смысла* и в какой-то степени может быть обосновано только тем, что диагональные элементы в матрице перекрывания $S_{\mu\nu}$ имеют бóльшую величину, чем недиагональные. Правомерность использования этого приближения подтверждается только физико-химической адекватностью расчетов, выполненных полуэмпирическими методами.

4. Считается, что кулоновские интегралы $(\mu\mu | \nu\nu)$ не зависят от природы орбиталей φ_{μ} и φ_{ν} (*s*-, *p_x*-, *p_y*- или *p_z*-), а только от природы атомов M и N, на которых они локализованы. Так как кулоновские интегралы соответствуют потенциальной энергии взаимодействия двух электронных облаков, это приближение означает, что взаимодействие усредняется по всем валентным орбиталям. Интегралы $\gamma_{MN}=(\mu\mu | \nu\nu)$ рассчитывают непосредственно.

Совокупность указанных приближений резко сокращает число двухэлектронных интегралов и время расчета. Например, для приведен-

¹ Следует помнить, что вследствие неразличимости электронов термины «валентные электроны», « σ -, π -электроны» и т.д., строго говоря, являются неверными и должны быть заменены терминами «электрон, находящийся в валентном (или σ -, π -) состоянии». Мы используем указанные термины для краткости, как это принято в химической литературе.

ного выше примера с молекулой пропана при использовании метода CNDO требуется расчет лишь 66 двухэлектронных интегралов (11 одноцентровых и 55 двухцентровых, табл. 3)! В принципе, такого упрощения достаточно для проведения расчетов многоатомных молекул. Однако парадокс заключается в том, что для повышения точности метода требуется введение дополнительных упрощений! Дело в том, что последовательное использование приближения НДП приводит к неудовлетворительным результатам. В соответствии с ним нулю должны быть равны не только многие двухэлектронные интегралы, но и резонансные одноэлектронные интегралы $H_{\mu\nu}$, а также все недиагональные интегралы в матрице перекрытия $S_{\mu\nu}$. Вместе с тем хорошо известно, что именно эти интегралы вносят основной вклад в энергию химической связи. Пренебрежение ими означает, что в молекуле ненулевыми остаются только силы межъядерного и межэлектронного отталкивания, а также силы притяжения между электронами и ядрами (описываемые кулоновскими одноэлектронными интегралами $H_{\mu\mu}$). При таком рассмотрении молекула должна распасться на атомы! Поэтому **к одноэлектронным резонансным интегралам и интегралам перекрытия приближение НДП не применяется**. Такая непоследовательность отражает «нефизичность» основного приближения полуэмпирических методов. Вместе с тем, расчет этих интегралов обычным способом, в рамках одного из известных базисных наборов означал бы неоправданное пренебрежение обменными двухэлектронными интегралами (также вносящими положительный вклад в связывание), для которых приближение НДП остается справедливым. Выход был найден в подходящей схеме параметризации, в рамках которой многие оставшиеся ненулевыми интегралы не рассчитывают непосредственно, а берут их значения из справочных таблиц. Некоторые табличные значения соответствуют экспериментальным параметрам рассматриваемых атомов, другие подбираются так, чтобы обеспечить наилучшее согласие с экспериментом. В результате совокупность молекул и их свойств, по экспериментальным значениям которых проводилась подгонка табличных параметров полуэмпирического метода, и определяет, для каких классов веществ этот метод будет работать и какие молекулярные характеристики могут быть определены с его помощью достаточно точно.

В методе CNDO существует достаточно много приближений для расчета одноэлектронных интегралов. Рассмотрим некоторые из них, имеющие ясный физический смысл и дающие представление о способе подбора параметров метода.

- Одноцентровые кулоновские интегралы $H_{\mu\mu}$ разбивают на две части¹:

$$\left\langle \varphi_{\mu} \left| \widehat{H} \right| \varphi_{\mu} \right\rangle = \left\langle \varphi_{\mu} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \right| \varphi_{\mu} \right\rangle - \sum_{I \neq M} \left\langle \varphi_{\mu} \left| \frac{Z'_I}{|r-R_I|} \right| \varphi_{\mu} \right\rangle, \quad (2)$$

первая из которых отвечает энергии электрона, находящегося на орбитали φ_{μ} в поле ядра атома М, которому принадлежит эта орбиталь, вторая описывает взаимодействие этого электрона с остальными атомами молекулы. Отметим, что в соответствии с валентным приближением в расчетах используют не полный заряд ядра атома (Z), а так называемый заряд атомного остова Z' , равный заряду иона, получившегося после удаления от атома всех валентных электронов.

Для расчета первого интеграла используют приближение Гепперт-Майер и Склера, считая φ_{μ} собственной функцией одноэлектронного гамильтониана:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \right) \varphi_{\mu} = U_{\mu} \varphi_{\mu}. \quad (3)$$

Тогда весь первый интеграл будет равен

$$\left\langle \varphi_{\mu} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \right| \varphi_{\mu} \right\rangle = \left\langle \varphi_{\mu} \left| U_{\mu} \right| \varphi_{\mu} \right\rangle = U_{\mu} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\mu} \rangle = U_{\mu}. \quad (4)$$

В этом случае U_{μ} имеет физический смысл полной энергии электрона, находящегося на орбитали φ_{μ} в изолированном атоме М. Поэтому естественно использовать для оценки этой величины данные эксперимента. В первоначальной схеме параметризации метода CNDO, названной CNDO/1, считалось, что

$$U_{\mu} = -I_{\mu}, \quad (5)$$

где I_{μ} – потенциал ионизации атома, при условии удаления электрона с орбитали φ_{μ} . В 1966 г. в улучшенной схеме параметризации CNDO/2

$$U_{\mu} = -\frac{A_{\mu} + I_{\mu}}{2}, \quad (6)$$

где A_{μ} – соответствующее сродство к электрону. Подчеркнем, что соотношения (5) и (6) не дают точного значения U_{μ} , а являются лишь его

¹ Здесь и далее при записи формул используется атомная система исчисления, в которой численные значения фундаментальных констант $m_e=e=a_0=\hbar=1$. Для обозначения радиус-векторов, указывающих на положения электронов и ядер, традиционно используются буквы r и R соответственно.

более или менее удачными приближениями в рамках конкретной схемы параметризации.

Интерпретация второй части интеграла $H_{\mu\mu}$ является более сложной и здесь не рассматривается.

- Для вычисления одноцентровых *резонансных* интегралов $H_{\mu\nu}$ используют соотношение

$$\langle \varphi_\mu | \widehat{H} | \varphi_\nu \rangle = \beta_{MN} \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle = \beta_{MN} S_{\mu\nu}, \quad (7)$$

где

$$\beta_{MN} = \frac{1}{2}(\beta_M + \beta_N), \quad (8)$$

а параметры β_M и β_N , зависящие только от природы атома, получают из неэмпирических расчетов значений $H_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$ для гомоядерных двухатомных молекул.

Приведенные примеры показывают, что параметры метода CNDO достаточно многочисленны и разнообразны. Оптимальный выбор их значений, количества и роли в расчетных формулах и определяет эффективность схемы параметризации. **Проблема такого выбора является основной для всех полуэмпирических методов.**

Метод CNDO имеет перед более поздними полуэмпирическими методами только одно преимущество – более высокую скорость расчета. Поэтому в настоящее время его применение ограничено большими системами (в т.ч. биомакромолекулами), при расчете которых машинное время является лимитирующим фактором (см. Приложение).

1.2.2. Метод INDO

Метод INDO¹ – последний из полуэмпирических методов, разработанных Дж. Поплом, появился в 1967 г. как попытка преодолеть один из существенных недостатков метода CNDO – неудовлетворительный расчет всех характеристик молекул, связанных с наличием у них ненулевого спинового момента (т.е. неспаренных электронов), наиболее характерного для возбужденных состояний переходных комплексов, возникающих в химических реакциях. В качестве иллюстрации рассмотрим результаты расчета энергии термов атома углерода. Как видно из рис.1, метод CNDO предсказывает одинаковую энергию для всех термов, что неверно даже с качественной точки зрения. Причиной этой ошибки является приближение НДП.

¹ Intermediate Neglect of Differential Overlap – Частичное Пренебрежение Дифференциальным Перекрытием (русская аббревиатура – ЧПДП).

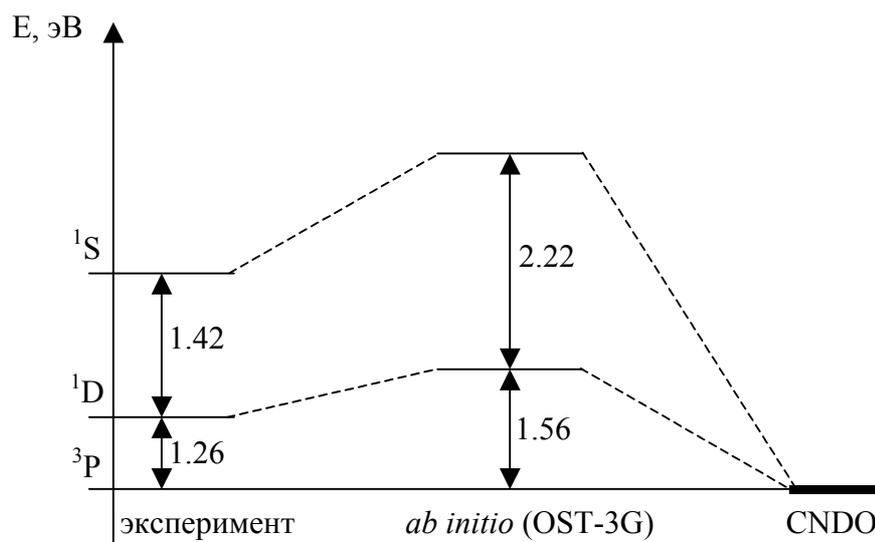


Рис. 1. Результаты расчета энергии термов атома углерода в нулевом приближении схемы Рассела-Саундерса методом *ab initio* в минимальном базисе и методом CNDO в сравнении с экспериментальными данными

Дело в том, что разность в энергиях термов определяется обменными одноцентровыми двухэлектронными интегралами $(\mu\nu | \mu\nu)$. В частности

$$E(^1D) - E(^3P) = 2(p_x p_y | p_x p_y), \quad (9)$$

$$E(^1S) - E(^1D) = 3(p_x p_y | p_x p_y). \quad (10)$$

Так как такие интегралы в приближении НДП принимаются равными нулю, разница в энергии термов также отсутствует.

Для устранения описанного недостатка в методе INDO произведен частичный отказ от приближения НДП, т.е. все одноцентровые двухэлектронные интегралы $(\mu\nu | \mu\nu)$ учитываются, причем значения их входят в список параметров метода. Их находят из экспериментальных атомных спектров, определяя разность между энергиями термов атомов (каждому значению энергии отвечает полоса поглощения в атомном спектре) и затем пользуясь соотношениями типа (9), (10). В результате метод INDO имеет некоторые преимущества по сравнению с методом CNDO (Приложение), но непоследовательность в использовании приближения НДП возрастает.

1.2.3. Методы MINDO

С конца 60-х годов и по настоящее время основной вклад в развитие полуэмпирических методов вносит группа ученых, основанная профессором М. Дьюаром¹. Именно благодаря созданной Дьюаром группе методов

¹ Майкл Дж. С. Дьюар (США, род. 1918 г.) – один из крупнейших химиков-теоретиков, внесший значительный вклад в теоретическую органическую химию.

MINDO¹ полуэмпирические методы превратились в универсальный инструмент исследователя, пригодный для изучения различных свойств разнообразных классов органических соединений. Само название методов этой группы говорит о том, что они представляют собой лишь модификацию (правда, очень удачную!) метода INDO. В методах MINDO не вводится никаких принципиальных изменений и дополнений в основные приближения, однако схема параметризации существенно модифицируется.

Основные особенности схемы параметризации в методах MINDO:

1. Кулоновские интегралы не вычисляются непосредственно, а оцениваются по формуле Оно-Клоппмана:

$$\gamma_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0.25 \left(\frac{1}{\gamma_{MM}} + \frac{1}{\gamma_{NN}} \right)^2}}, \quad (11)$$

где R_{MN}^2 – межатомное расстояние, γ_{MM} и γ_{NN} – параметры.

2. Одноэлектронные резонансные интегралы рассчитывают по формуле

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_{\mu} + I_{\nu}) \beta_{MN}, \quad (12)$$

где β_{MN} – параметр.

3. Энергию отталкивания атомных остовов оценивают по формуле

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z_I' Z_J' \left[\gamma_{IJ} + \left(\frac{1}{R_{IJ}} - \gamma_{IJ} \right) e^{-\alpha_{IJ} R_{IJ}} \right], \quad (13)$$

а не по закону Кулона для точечных зарядов, как в CNDO и INDO:

$$E_{rep} = \sum_{I < J} \frac{Z_I' Z_J'}{R_{IJ}}, \quad (14)$$

учитывая, что при больших межатомных расстояниях R_{IJ} отталкивание остовов правильно аппроксимируется зависимостью

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z_I' Z_J' \gamma_{IJ}, \quad (15)$$

в которой кулоновский интеграл γ_{IJ} отвечает энергии отталкивания двух электронных облаков, в данном случае формально имеющих заряды остовов Z_I' и Z_J' . Нетрудно видеть, что при $R_{IJ} \rightarrow 0$ зависимость (13) переходит в (14), а при $R_{IJ} \rightarrow \infty$ – в (15). Таким образом появляется еще один набор параметров α_{IJ} , зависящих от типа взаимодействующих атомов.

¹ Modified INDO – модифицированный метод ЧПДП (русская аббревиатура – МЧПДП). Известны три основных варианта этого метода: MINDO/1 (1969 г.), MINDO/2 (1970 г.) и MINDO/3 (1975 г.), из которых в настоящее время используется последний.

Вообще схема параметризации метода MINDO/3 является самой сложной из всех полуэмпирических методов. Она содержит 102 различных параметра для элементов 1-го и 2-го периодов. Несмотря на ряд недостатков, указанных в Приложении 1, методы MINDO были первыми полуэмпирическими методами, которые позволяли получать не оценочные (полуколичественные) значения молекулярных характеристик, а достичь точности, сравнимой с точностью их экспериментального определения. Наиболее удачная схема параметризации MINDO/3 используется в расчетах до сих пор.

1.2.4. Метод MNDO

Метод MNDO¹, созданный в 1977 г., является следующим шагом на пути постепенного сближения полуэмпирических и неэмпирических методов. Как мы уже видели, ключевое приближение НДП является основным источником как преимуществ, так и недостатков полуэмпирических методов. Любая попытка кардинально повысить точность полуэмпирического расчета связана с полным или частичным отказом от этого приближения. Полный отказ фактически означает возвращение к методам *ab initio* в валентном приближении, так как все двухэлектронные интегралы при этом будет необходимо рассчитывать, а параметризация одноэлектронных интегралов вызвана не требованиями экономии машинного времени, а необходимостью компенсировать ошибки, вносимые приближением НДП. Частичный отказ означает расчет не всех интегралов, а только их части, включая некоторые из тех, которые в соответствии со строгим приближением НДП должны быть равны нулю. Мы знаем теперь, что любой полуэмпирический метод (в том числе и самый простой – CNDO) вынужден идти по этому пути. Несмотря на отход от приближения НДП для части одноцентровых двухэлектронных интегралов в методах INDO и MINDO, пренебрежение остальными одноцентровыми интегралами приводит к тому, что в этих методах неудовлетворительно описываются особенности молекул, связанные с наличием в них неподеленных электронных пар (см. Приложение). В методе MNDO делается еще один шаг в направлении постепенного отказа от приближения НДП – оно заменяется на приближение нулевого *двухатомного* дифференциального перекрытия (НДДП).

Принципиальные отличия приближений метода MNDO:

1. Согласно *приближению НДДП* не перекрываются только орбитали *разных* атомов. Для любой пары АО *одного и того же атома* перекрываются

¹ Modified Neglect of Diatomic Overlap – Модифицированное Пренебрежение Двухатомным Перекрытием (русская аббревиатура – МПДП).

ние учитывается. В результате расчету подлежат *все одноцентровые* интегралы ($\mu\nu | \rho\sigma$), а не только кулоновские ($\mu\mu | \nu\nu$) и обменные ($\mu\nu | \mu\nu$) интегралы, как в методах INDO и MINDO. Тем самым устраняется упомянутый выше недостаток этих методов.

2. Кулоновские интегралы ($\mu\mu | \nu\nu$) рассчитываются в зависимости от типа орбиталей φ_μ и φ_ν . Таким образом, четвертое приближение метода CNDO исключается. В результате метод MNDO точнее метода MINDO/3 рассчитывает значения валентных углов (Приложение), так как они зависят в том числе и от типа гибридизации АО.

Схема параметризации метода MNDO претерпела одно существенное изменение по сравнению с методом MINDO/3 – при расчете одноэлектронных резонансных интегралов исключена параметризация по связевому типу (параметр β_{MN} в формуле (12) заменен на функцию, зависящую только от межатомного расстояния):

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)f(R_{MN}). \quad (16)$$

В результате количество используемых параметров для атомов 1-го и 2-го периодов уменьшается со 102 до 41.

1.2.5. Методы AM1 и PM3

Последние удачные попытки группы М. Дьюара по модификации методов рассматриваемой серии относятся к концу 80-х годов. В 1985 г. ими был предложен метод AM1¹, являющийся в настоящее время наиболее популярным полуэмпирическим методом. По сравнению с методом MNDO в этом методе устранена некоторая переоценка дальнего взаимодействия между атомами, приводящая, в частности, к переоценке барьеров внутреннего вращения в молекулах (Приложение). В результате были преодолены основные недостатки метода MNDO и стал возможен корректный расчет водородных связей, который раньше проводился только в рамках специальных модификаций рассмотренных выше методов.

Подводя черту под рассмотрением конкретных полуэмпирических методов, следует сказать, что в рамках схемы НДП эти методы, по-видимому, исчерпали возможности дальнейшего совершенствования. Последняя модификация – метод PM3, как следует из его названия², является лишь некоторым усовершенствованием (не во всех отношениях удачным) набора параметров метода AM1 и в целом обладает теми же достоинствами и недостатками. Развитие полуэмпирических методов в будущем будет, по-

¹ Austin Model 1 – «остиновская модель № 1». Метод назван в честь города Остин (штат Техас, США), в университете которого работает группа М. Дьюара.

² Parameter Model 3 – «параметрическая модель № 3».

видимому, идти параллельно развитию вычислительной техники по пути постепенного сближения с методами *ab initio*.

1.3. Расчет молекулярных характеристик

Рассмотренные выше методы позволяют рассчитывать большой спектр молекулярных характеристик, некоторые из которых упоминаются в Приложении 1. В этом разделе мы кратко остановимся на наиболее важных и чаще всего изучаемых характеристиках, в первую очередь уделяя внимание их физическому смыслу. Примеры использования этих характеристик для решения конкретных химических задач даны во второй части пособия. **Помните, что любой сравнительный анализ свойств нескольких молекул возможен только в том случае, если для расчета всех молекул был применен один и тот же полуэмпирический метод!**

1.3.1. Энергия молекулы

Любой полуэмпирический метод позволяет рассчитать несколько энергетических характеристик молекулы.

- 1). Электронная энергия (E_{el}), соответствующая энергии всех электронов в молекуле.
- 2). Энергия отталкивания атомных остовов (E_{rep}).
- 3). Полная энергия молекулы $E_{tot} = E_{el} + E_{rep}$.
- 4). Энтальпия образования при нормальных условиях ΔH_f° , рассчитываемая по формуле

$$\Delta H_f^\circ = \sum_I \Delta H_f^\circ(I) + \left(E_{tot} - \sum_I E(I) \right), \quad (17)$$

где $\Delta H_f^\circ(I)$ и $E(I)$ – соответственно стандартная теплота образования и полная энергия I -го атома (табличные данные). Выражение, стоящее в скобках, называется *энергией связывания*. Подчеркнем, что формула (17) не учитывает колебательной составляющей энтальпии (в том числе энергии нулевых колебаний E_{zv})¹. Этот недостаток частично компенсируется надлежащей параметризацией метода.

¹ Строго говоря, энтальпия 1 моля вещества в состоянии идеального газа при температуре T включает в себя следующие составляющие [5, т.2]:

$$H(T) = E_{tot} + E_{zv} + RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} + RT, \quad (18)$$

где Q – молекулярная функция распределения. При расчетах ΔH реакций часто полагают, что Q не меняется в процессе реакции, в связи с чем третье слагаемое в выражении (18) сокращается.

1.3.2. Геометрия молекулы

Геометрические параметры молекулы включают длины связей, валентные и двугранные (торсионные) углы. Так, в методе AM1 ошибка при расчете длин связей составляет в среднем 0.01 \AA , валентные углы рассчитываются с точностью до нескольких градусов. Эти значения имеют тот же порядок, что и типичные ошибки в данных, полученных экспериментальным путем.

Очень часто на практике требуется найти зависимость между геометрическими параметрами и энергией молекулы. Например, при расчете барьеров внутреннего вращения в алканах и поиске их оптимальных конформаций требуется найти зависимость $E_{tot} = f(\varphi_{\text{ХССХ}})$, где $\varphi_{\text{ХССХ}}$ – торсионный угол, включающий связь С–С, вокруг которой происходит вращение. В более сложных случаях функциональная зависимость может включать много независимых переменных (до $3N-6$ для молекулы, состоящей из N атомов). В этом случае говорят о расчете поверхностей потенциальной энергии (ППЭ). Задача расчета ППЭ является одной из основных задач компьютерной химии, так как позволяет сделать важные выводы относительно химических и динамических свойств молекулы, изучить механизмы химических реакций [3]. В частности, расчет профиля ППЭ вдоль координаты реакции позволяет найти основные термодинамические характеристики переходного состояния (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger)¹.

1.3.3. Энергия и форма МО

Энергии МО в полуэмпирических методах, как и в методах *ab initio* [1], непосредственно получают как собственные значения одноэлектронных операторов Фока. Наибольший интерес представляют высшая занятая и низшая свободная МО (ВЗМО и НСМО), так как многие свойства молекул зависят от вида этих орбиталей. В частности, используя теорему Купманса, по значениям энергии ВЗМО и НСМО можно оценить первый потенциал ионизации ($I_M = -E_{\text{ВЗМО}}$), сродство к электрону ($A_M = E_{\text{НСМО}}$) и энергетическую щель $E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$ для молекулы, отражающие ее донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства. Форма указанных *граничных* МО позволяет делать выводы о механизмах органических реакций, так как электрофильная атака часто идет в области наибольших значений ВЗМО, а нуклеофильная – по месту наибольших значе-

¹ Расчет энтропии вещества представляет собой одну из наиболее трудоемких задач квантовой химии, однако теоретически возможен [5], и практическая оценка ΔS° и ΔS^\ddagger проводится в последнее время все чаще. Напомним, что знаки «°» и « \ddagger » при записи термодинамических функций используются для обозначения равновесного и переходного состояния соответственно.

ний НСМО. Кроме того, две молекулы предпочитают реагировать по месту наибольшего перекрытия их ВЗМО и НСМО.

1.3.4. Заряды на атомах

Вопросы анализа заселенности АО по методу Малликена подробно рассмотрены в пособии [1]. Рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах в молекуле являются важнейшей информацией, используемой в теоретической органической химии для предсказания химических свойств молекул и механизмов реакций. Вместе с тем необходимо помнить, что *абсолютные* значения эффективных зарядов сильно зависят от выбранного метода расчета и могут быть использованы только в сравнительном анализе нескольких молекул (или нескольких атомов в одной и той же молекуле).

1.3.5. Распределение электростатического потенциала

По определению электростатический потенциал в данной точке r равен работе, которую необходимо совершить, чтобы переместить единичный положительный заряд из бесконечности в r . Таким образом, отрицательные и положительные области его распределения в молекуле указывают на возможные пути соответственно электрофильной и нуклеофильной атаки. Отметим также, что максимальные значения потенциала не всегда совпадают с положениями центров положительных и отрицательных зарядов в молекуле. Поэтому распределение электростатического потенциала может быть более информативным при анализе химических свойств молекулы и механизмов реакций, чем заряды на атомах.

1.3.6. Дипольный момент

Дипольный момент $\vec{\mu}^1$ определен только для *электронейтральной* системы как вектор, проведенный из центра тяжести отрицательного заряда в центр тяжести положительного заряда. Для молекулы дипольный момент в полуэмпирических методах рассчитывают по формуле

$$\vec{\mu} = \sum_I Z'_I \vec{R}_I - \int \rho(\vec{r}) dV, \quad (18)$$

где \vec{R}_I – радиус-вектор центра тяжести I -го атомного остова, ρ – электронная плотность, а интегрирование ведется по всему пространству. Подчеркнем, что для *молекулярных ионов* понятие дипольного момента не применимо и попытки его расчета могут привести к физически бессмысленным результатам.

¹ Обычно выражается в единицах *дебай* (D, Д), $1D=3.33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Задания по квантовой химии

Расчет физико-химических свойств молекул

При расчете физико-химических свойств молекул используйте теорию и методы, изложенные в пособии [1]. Во всех приведенных далее таблицах, содержание которых не оговорено отдельно, представлены экспериментальные данные, взятые из справочников [6-8].

Оценка точности полуэмпирического метода

1. Определите, какой из полуэмпирических методов наиболее точно оценивает для указанных молекул потенциал ионизации (I), энергию сродства к электрону (A), равновесное межатомное расстояние (r_e) и энергию диссоциации (D_0). Результаты оформите в виде таблиц (см. пример).

а) H_2 ; б) Li_2 ; в) C_2 ; г) N_2 ; д) O_2 ; е) F_2 ; ж) P_2 ; з) S_2 ; и) Cl_2 .

Таблица 4

Молекула	H_2	Li_2	C_2	N_2	O_2	F_2	P_2	S_2	Cl_2
I , эВ	15.4	5.1	12.4	15.6	12.1	15.7	11.1	9.4	11.5
A , эВ	–	0.45	3.27	–	0.45	3.08	0.59	1.67	2.38
r_e , Å	0.74	2.67	1.24	1.10	1.21	1.41	1.89	1.89	1.99
D_0 , ккал/моль	103	24	143	225	118	37	116	101	57

Пример:

Молекула H_2

Таблица 5

Метод	Экспер.	CNDO	INDO	MINDO 3	MNDO	AM1	PM3
I , эВ	15.4	20.8	20.8	15.6	15.8	14.9	16.1
A , эВ	–	-6.5	-6.5	-3.5	-4.8	-5.0	-4.8
r_e , Å	0.74	0.75	0.75	0.75	0.66	0.68	0.70
D_0 , ккал/моль	103.3	123.8	123.8	104.1	103.5	109.4	117.6

Потенциалы ионизации и энергия сродства к электрону

2. Используя теорему Купманса, рассчитайте методом AM1 потенциалы ионизации (I) двухатомных молекул. Сравните полученные значения с экспериментальными данными и с результатами неэмпирических расчетов в базисе 6-31G*.

Таблица 6

Молекула	C_2	N_2	O_2	F_2	Al_2	Si_2	P_2	S_2	Cl_2
I , эВ	12.4	15.6	12.1	15.7	6.21	8.0	11.1	9.4	11.5

3. Методами AM1, MINDO3, а также *ab initio* в базисе 6-31G* рассчитайте энергию сродства к электрону (A) молекул: C_2 , N_2 , P_2 , O_2 , S_2 , F_2 , Cl_2 . Определите, результаты какого метода лучше согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 7

Молекула	C_2	N_2	P_2	O_2	S_2	F_2	Cl_2
A , эВ	3.27	-1.80	0.59	0.45	1.67	3.08	2.39

4. Используя метод PM3 (почему?), рассчитайте равновесное межатомное расстояние $r_e(M-M)$ в двухатомных молекулах M_2 и их энергию диссоциации (D_0), где M - атом переходного металла. Полученные результаты сравните с экспериментальными данными.

Таблица 8

Молекула	Cr_2	Mn_2	Fe_2	Co_2	Ni_2	Cu_2	Zn_2
$r_e(M-M)$, Å	1.68	—	2.02	—	2.16	2.22	4.2
D_0 , ккал/моль	37.0	6.2	20.8	22.0	47.1	46.6	1.3

Энергия связи

5. Определите, в каком полиене C_3H_3 , C_4H_4 , C_5H_5 , C_6H_6 , C_7H_7 , C_8H_8 связь C–C наиболее прочная. Энергию связи C–H принять равной 100 ккал/моль. Для расчета энергии молекулы используйте полуэмпирический метод AM1. Рассмотрите а) нейтральные молекулы; б) однозарядные катионы; в) однозарядные анионы; г) двухзарядные катионы; д) двухзарядные анионы.

6. В каком фуллерене (4, 6, 8, 20, 60, 80) полуторная связь C–C наиболее прочная? Расчет энергии выполнять без оптимизации геометрии, используя полуэмпирический метод CNDO. Данные по молекулам фуллерена прочитать из имеющихся файлов *.hin.

7. В какой из циклических молекул S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 , S_9 , S_{10} связь S–S наиболее прочная? Ответ подтвердите результатами расчета.

Энтальпия образования молекул и ионов

8. Какой полуэмпирический метод дает наилучшее согласие с экспериментальными данными при расчете энтальпии образования водородсодержащих соединений: LiH , BeH_2 , B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF , SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl ?

Таблица 9

Молекула AH_n	LiH	BeH_2	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
ΔH° (газ), ккал/моль	+30.7	+78.1	+7.5	-20.3	-11.0	-57.8	-64.2
Молекула AH_n	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl			
ΔH° (газ), ккал/моль	+8.3	+2.2	-4.8	-22.1			

9. При каком числе единиц в цикле (n) тепловой эффект реакции полимеризации наибольший? Для оценки его величины используйте разность энергий полимера и n мономеров, из которых он состоит.

- а) $(\text{SiO}_3)_2^{4-}$, $(\text{SiO}_3)_3^{6-}$, $(\text{SiO}_3)_4^{8-}$, $(\text{SiO}_3)_5^{10-}$, $(\text{SiO}_3)_6^{12-}$, $(\text{SiO}_3)_7^{14-}$;
 б) $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_2$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_3$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_5$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_6$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_7$;
 в) $(\text{PO}_3)_2^{2-}$, $(\text{PO}_3)_3^{3-}$, $(\text{PO}_3)_4^{4-}$, $(\text{PO}_3)_5^{5-}$, $(\text{PO}_3)_6^{6-}$, $(\text{PO}_3)_7^{7-}$;
 г) $(\text{HPO}_3)_2$, $(\text{HPO}_3)_3$, $(\text{HPO}_3)_4$, $(\text{HPO}_3)_5$, $(\text{HPO}_3)_6$, $(\text{HPO}_3)_7$.

Геометрия молекулы

10. Какой полуэмпирический метод дает наилучшее согласие с экспериментальными данными при расчете межатомного расстояния в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго и третьего периодов. Полученные значения сравните с экспериментальными данными и результатами неэмпирических расчетов тех же молекул в базисе 6-31G*.

Таблица 10

Молекула	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
$R(\text{X-X}), \text{Å}$	2.67	2.45	1.59	1.24	1.10	1.21	1.41
Молекула	Na_2	Mg_2	Al_2	Si_2	P_2	S_2	Cl_2
$R(\text{X-X}), \text{Å}$	3.08	3.89	2.70	2.25	1.89	1.89	1.99

Поиск стабильной конформации

11. Постройте для молекул перициклических нафталинов конформации «кресло», «ванна» и «твист-ванна», используя значения торсионных углов, приведенные в таблице 11, и на основе расчета методом MNDO сделайте заключение об их относительной устойчивости.

12. Пользуясь данными таблицы 11, постройте конформации «полукресло» и «твист» для молекул перициклических нафталинов. С учетом данных, полученных в предыдущем зада-

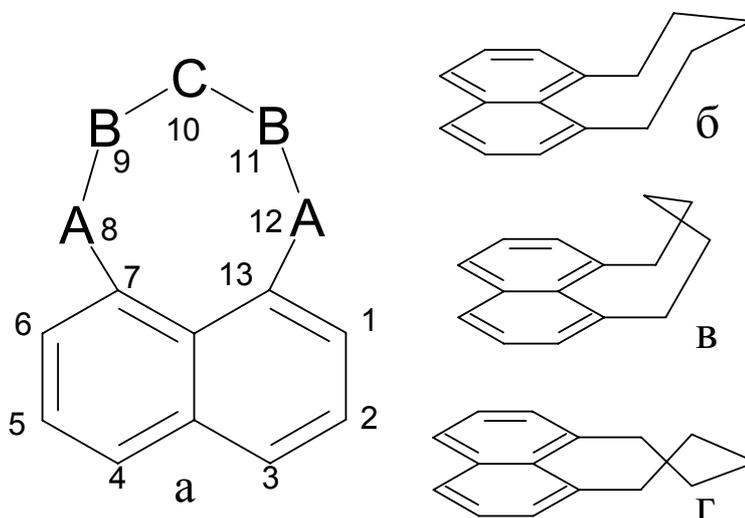


Рис. 2. Схематичное изображение молекулы перициклического нафталина (а). Пространственное изображение конформаций «кресло» (б), «ванна» (в) и «твист-ванна» (г) для данной молекулы.

нии для конформаций «кресло», «ванна» и «твист-ванна» на основе расчета методом MNDO, постройте энергетический профиль для следующего процесса превращения конформаций друг в друга: «кресло» – «полукресло» – «ванна» – «твист» – «твист-ванна» – «твист» – «ванна» – «полукресло» – «кресло». Определите энергетические барьеры вращения при переходе от одной относительно устойчивой конформации к другой.

Таблица 11

Значения торсионных углов для конформаций «твист-кресло», «полукресло» и «твист» для молекул перициклических нафталинов [9]

№	Соединение	Конформация	Торсионные углы*				
			T1	T2	T3	T4	T5
1	A = B = C = CH ₂	твист-кресло	105	-42	105	-42	163
		полукресло	81	-7	7	-81	180
		твист	78	26	-87	52	170
2	A = B = CH ₂ , C = O	твист-кресло	103	-43	103	-43	163
		полукресло	78	5	-5	-78	180
		твист	73	34	-99	63	171
3	A = B = CH ₂ , C = S	твист-кресло	108	-41	108	-41	163
		полукресло	81	-6	6	-81	180
		твист	67	40	-93	41	171
4	A = C = CH ₂ , B = O	твист-кресло	110	-52	110	-52	165
		полукресло	78	-4	4	-78	179
		твист	76	22	-105	66	165
5	A = C = CH ₂ , B = S	твист-кресло	111	-40	111	-40	162
		полукресло	81	-4	4	-81	179
		твист	79	32	-91	48	171
6	B = C = CH ₂ , A = O	твист-кресло	114	-43	114	-43	172
		полукресло	91	-7	7	-91	180
		твист	95	12	-68	30	177
7	B = C = CH ₂ , A = S	твист-кресло	111	-46	111	-46	166
		полукресло	85	-6	6	-85	180
		твист	91	15	-70	19	175

*T1=(7,8,9,10), T2=(8,9,10,11), T3=(9,10,11,12), T4=(10,11,12,13), T5=(11,12,13,14).

Дипольные моменты

13. Какой полуэмпирический метод дает наилучшее согласие с экспериментальными данными при расчете дипольных моментов (μ) двухатомных молекул?

Таблица 12

Молекула	BH	CH	NH	HO	HF	HCl	HBr	HI	CO
μ, D	0.58	0.89	1.49	1.98	1.83	1.08	0.78	0.38	0.11

14. Определите величину дипольного момента молекул, сравните полученные значения с экспериментальными данными. Как и почему изменяется сверху вниз по группе точность расчетов?

Таблица 13

Молекула	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se
μ, D	1.48	0.89	0.18	1.87	1.17	0.24

15. Определите величину дипольного момента для органических молекул. Результаты сравните с данными эксперимента.

Таблица 14

Молекула	μ, D	Молекула	μ, D	Молекула	μ, D	Молекула	μ, D
пропан	0.085	CH ₃ Cl	1.83	CH ₃ Br	1.80	пиридин	2.15
пропилен	0.364	CH ₂ Cl ₂	1.62	CH ₂ Br ₂	1.40	ацетон	2.83
пропин	0.780	CHCl ₃	1.01	CNBr ₃	0.99	толуол	0.38

Частота валентных колебаний

16. Рассчитайте частоту валентных колебаний в частицах, сравните полученные значения с данными эксперимента. В какой частице связь наиболее прочная?

Таблица 15

Частица	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻	NO ⁺	NO	NO ⁻	NO ²⁻
ν, cm^{-1}	1865	1580	1097	766	2273	1880	1365	886
Частица	HF	HCl	HBr	HI	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
ν, cm^{-1}	4139	2991	2649	2310	892	546	319	215

Ширина энергетической щели

17. Рассчитайте ширину энергетической щели (E_{gap}) в полициклических конденсированных ароматических молекулах, которые имеют следующий состав: C₆H₆, C₁₈H₁₂, C₂₄H₁₂, C₄₂H₁₈, C₅₄H₁₈, C₈₄H₂₄, C₉₆H₂₄. Расчет энергии выполняйте без оптимизации геометрии, используя полуэмпирический метод CNDO (почему?). Данные по молекулам считайте из имеющихся файлов *.hin.

Стабильность комплексных соединений

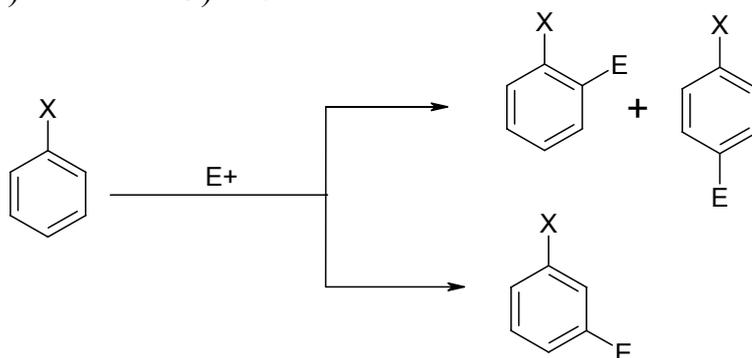
18. В каком состоянии (низко- или высокоспиновом) стабильнее комплексный ион? Какая геометрия координационного полиэдра отвечает этим состояниям?

- а) $[\text{FeF}_4]^{2-}$; б) $[\text{FeF}_4]^-$; в) $[\text{FeF}_6]^{4-}$; г) $[\text{FeF}_6]^{3-}$; д) $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-}$; е) $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$; ж) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; з) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; и) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; к) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; л) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$; м) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; н) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

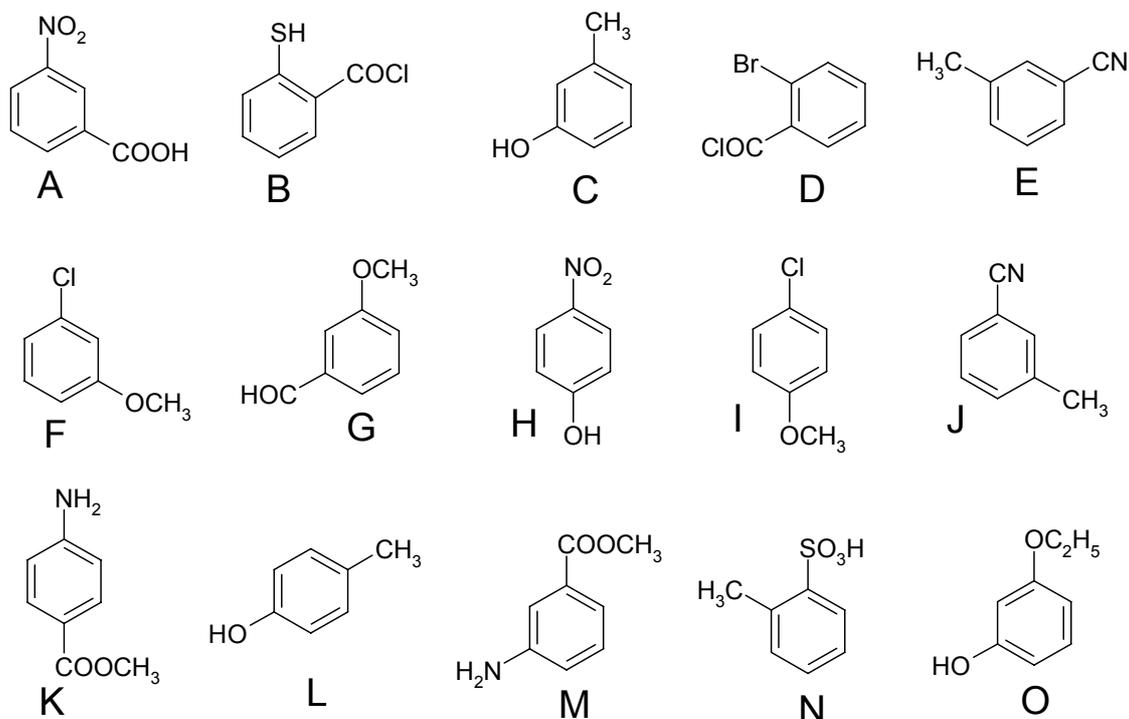
Механизмы реакций

19. Определите направление реакции электрофильного замещения для монозамещенных бензолов при помощи расчета зарядов на атомах молекулы исходного вещества методом AM1, если X =

- 1) $-\text{CN}$ 2) $-\text{CH}_3$ 3) $-\text{C}_2\text{H}_5$ 4) $-\text{OCH}_3$ 5) $-\text{COOH}$ 6) $-\text{COCH}_3$
 7) $-\text{CCl}_3$ 8) $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 9) $-\text{NO}_2$ 10) $-\text{NH}_2$ 11) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 12) Cl^-
 13) Br^- 14) I^- 15) F^- .

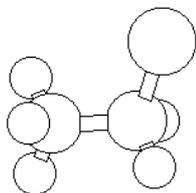


Расположите заместители X в ряд по возрастанию их активирующего действия на ароматическое ядро. Рассчитайте с помощью полуэмпирического метода AM1 заряды на атомах и предскажите направление атаки электрофильного агента по бензольному кольцу для следующих соединений:

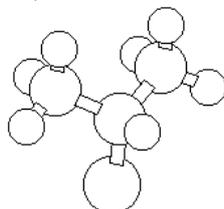


20. Установите, какой механизм гидролиза (ионный S_N1 , радикальный или через образование промежуточного комплекса S_N2) предпочтительнее для указанных соединений с точки зрения энергии промежуточных продуктов.

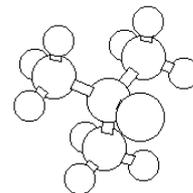
а) C_2H_5Cl



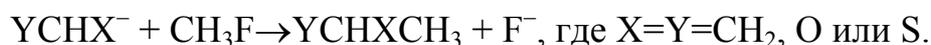
б) C_3H_7Cl



в) C_4H_9Cl



21. Рассчитайте геометрию комплекса реагентов (RC), переходного состояния (TS) и комплекса продуктов (PC) для реакции алкилирования енолят-анионов $Y=C^--CH=X^-$ фторметаном



Определите полные энергии реагентов ΔE°_R и трех промежуточных комплексов (E°_{RC} , E° , E°_{PC}), а также энергию активации ΔE° этой реакции. Профиль ее поверхности потенциальной энергии представлен на рисунке. Сравните полученные значения с данными расчета *ab initio* [10] (базис 6-31+G*, расчет корреляционной энергии по теории возмущений второго порядка, учет энергии нулевых колебаний, табл.13-16, рис.3).

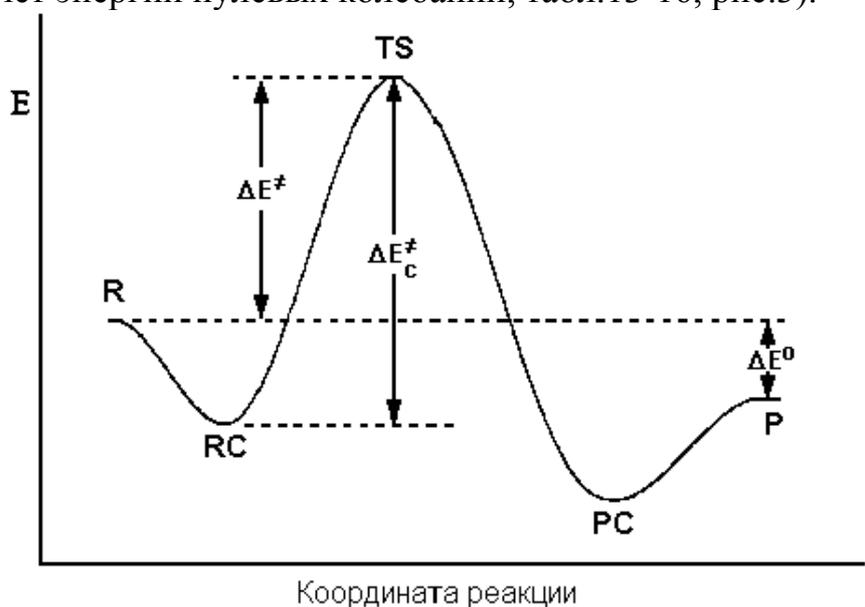


Рис. 3. Вид поверхности потенциальной энергии для протекающей по S_N2 механизму реакции взаимодействия енолят-аниона с фторметаном. Используются следующие обозначения: R – реагенты; RC – комплекс реагентов; TS – переходное состояние; PC – комплекс продуктов; P – продукты; ΔE° – энергия активации; ΔE° – энтальпия реакции; $\Delta E^{\circ}_c = E^{\circ} - E_{RC}$ – величина центрального барьера

Таблица 16

Полная энергия реагентов (E°_R), энергии образования комплекса реагентов ($\Delta E^{\circ}_{RC} = E^{\circ}_{RC} - E^{\circ}_R$), комплекса продуктов (ΔE°_{PC}), а также энергии реакции ($\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_P - E^{\circ}_R$), центрального барьера ($\Delta E^{\ddagger}_C = E^{\ddagger} - E^{\circ}_{RC}$) и активации ($\Delta E^{\ddagger} = E^{\ddagger} - E^{\circ}_R$) для реакции алкилирования енолят-анионов $Y \cdots CH \cdots X^-$ фторметаном. Все энергии выражены в ккал/моль

№	Y	X	E°_R	ΔE°_{RC}	ΔE^{\ddagger}_C	ΔE^{\ddagger}	ΔE°_{PC}	ΔE°
1	CH ₂	CH ₂	-160743	-9.2	12.4	3.2	-12.6	-45.9
2	O	CH ₂	-183294	-10.8	21.7	11.0	-20.1	-18.1
3	CH ₂	O	-183294	-10.8	19.0	8.2	-19.9	5.6
4	S	CH ₂	-385720	-9.1	29.5	20.4	-22.0	1.4
5	CH ₂	S	-385720	-9.1	22.2	13.1	-21.9	7.7
6	O	O	-143087	-10.8	25.6	14.8	-28.2	24.1
7	S	O	-345494	-9.5	30.0	20.6	-28.9	34.8
8	O	S	-345494	-9.5	27.9	18.4	-29.2	20.9
9	S	S	-547907	-8.5	29.8	21.3	-30.1	25.6
10	—	CH ₂	-136900	-9.6	3.2	-6.4	-9.0	-76.7
11	—	O	-159451	-13.1	8.3	-4.8	-13.1	-25.4
12	—	S	-361889	-9.2	16.4	7.2	-16.9	-7.3

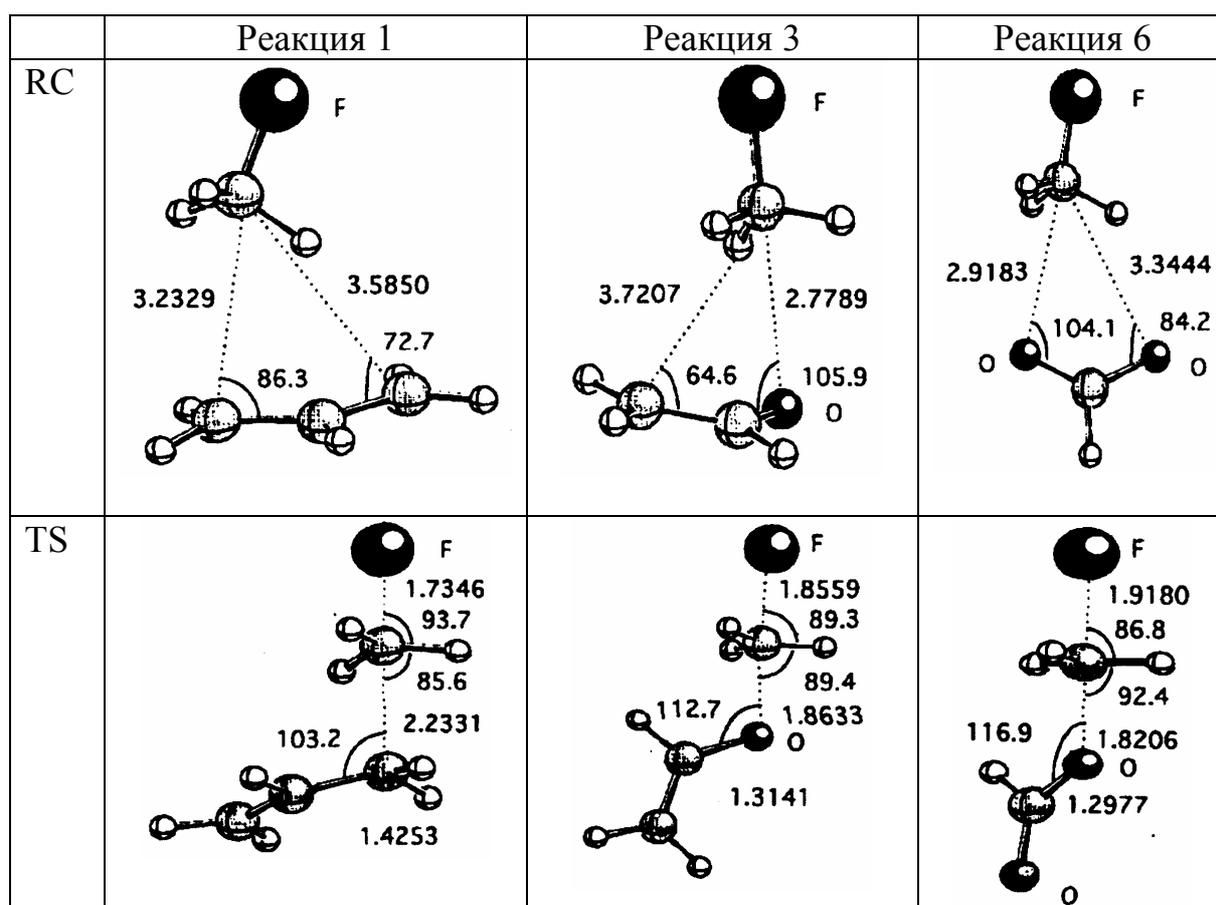
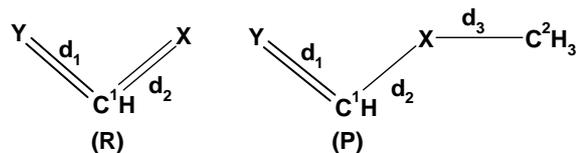


Рис. 4. Оптимизированные структуры комплекса реагентов и переходного состояния для реакций алкилирования

Таблица 17

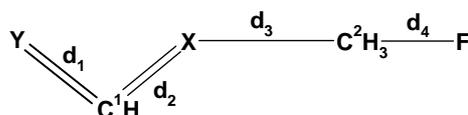
Геометрия енолят-анионов (R) и продуктов (P) их взаимодействия с фторметаном



№	Y	X	R			P				
			d ₁	d ₂	∠YC ¹ X	d ₁	d ₂	d ₃	∠YC ¹ X	∠C ¹ XC ²
1	CH ₂	CH ₂	1.3985	1.3985	131.4	1.3426	1.5001	1.5320	124.68	120.0
2	O	CH ₂	1.2851	1.3874	129.8	1.2269	1.5110	1.5257	123.74	113.3
3	CH ₂	O	1.3874	1.2851	129.8	1.3391	1.3699	1.4302	121.85	114.4
4	S	CH ₂	1.7341	1.3634	128.9	1.6231	1.5072	1.5270	125.45	113.2
5	CH ₂	S	1.3634	1.7341	128.9	1.3439	1.7594	1.8094	124.32	99.7
6	O	O	1.2681	1.2680	130.2	1.2127	1.3537	1.4431	122.76	115.5
7	S	O	1.7110	1.2538	129.1	1.6177	1.3462	1.4458	123.38	115.6
8	O	S	1.2538	1.7110	129.1	1.2207	1.7629	1.8141	123.72	100.1
9	S	S	1.6822	1.6821	130.2	1.6288	1.7332	1.8138	125.07	100.9
10	—	CH ₃ CH ₂ ⁻	—	1.5314	—	1.5269	1.5269	—	—	112.3
11	—	CH ₃ O ⁻	—	1.3610	—	1.4202	1.4202	—	—	111.4
12	—	CH ₃ S ⁻	—	1.8336	—	1.8064	1.8064	—	—	98.4

Таблица 18

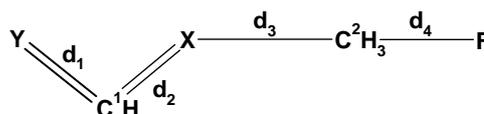
Геометрия комплекса реагентов (RC)



№	Y	X	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	∠YC ¹ X	∠C ¹ XC ²	∠XC ² F
1	CH ₂	CH ₂	1.3971	1.4002	3.2329	1.4385	130.8	86.3	164.9
2	O	CH ₂	1.2889	1.3849	3.7211	1.4424	129.0	64.6	137.7
3	CH ₂	O	1.3849	1.2889	2.7777	1.4424	129.0	105.9	177.4
4	S	CH ₂	1.7337	1.3640	3.7377	1.4361	128.7	76.2	171.5
5	CH ₂	S	1.3640	1.7337	3.3986	1.4361	128.7	84.3	171.7
6	O	O	1.2682	1.2699	2.9183	1.4420	129.4	104.1	177.7
7	S	O	1.7076	1.2569	2.8807	1.4361	128.6	114.2	175.3
8	O	S	1.2569	1.7076	3.8623	1.4361	128.6	67.8	139.4
9	S	S	1.6814	1.6836	3.4536	1.4316	130.1	90.3	175.2
10	—	CH ₃ CH ₂ ⁻	—	1.5320	3.1936	1.4525	—	85.6	166.4
11	—	CH ₃ O ⁻	—	1.3658	2.6922	1.4487	—	114.4	179.7
12	—	CH ₃ S ⁻	—	1.8310	3.3383	1.4392	—	85.6	169.6

Геометрия переходного комплекса (TS)

Таблица 19



№	Y	X	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	$\angle YC^1X$	$\angle C^1XC^2$	$\angle XC^2F$
1	CH ₂	CH ₂	1.3749	1.4253	2.2331	1.7346	128.6	103.2	176.8
2	O	CH ₂	1.2623	1.4139	2.1468	1.8210	127.7	101.4	176.3
3	CH ₂	O	1.3643	1.3141	1.8633	1.8559	127.3	112.7	178.7
4	S	CH ₂	1.6747	1.4029	2.0372	1.8926	127.5	102.9	175.2
5	CH ₂	S	1.3549	1.7388	2.2905	1.8898	128.2	96.2	179.3
6	O	O	1.2440	1.2977	1.8206	1.9180	127.1	117.9	178.3
7	S	O	1.6620	1.2882	1.7717	1.9643	126.6	117.1	178.9
8	O	S	1.2407	1.7264	2.2333	1.9605	128.4	102.1	177.2
9	S	S	1.6569	1.7001	2.2126	1.9520	130.0	105.7	175.6
10	—	CH ₃ CH ₂ ⁻	—	1.5249	2.4727	1.6302	—	98.5	174.6
11	—	CH ₃ O ⁻	—	1.3791	1.9835	1.7357	—	107.6	178.8
12	—	CH ₃ S ⁻	—	1.8179	2.346	1.8411	—	92.8	178.2

22. Рассчитайте энергию сродства к протону и метил-катиону енолят-анионов (см. задачу 21). Полученные данные сравните с результатами [10] (табл.17).

Таблица 20

Результаты теоретических расчетов энергии (в ккал/моль) сродства енолят-анионов к протону (E_{PA}) и метил-катиону (E_{MCA}) [10]

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Y	CH ₂	O	CH ₂	S	CH ₂	O	S	O	S	—	—	—
X	CH ₂	CH ₂	O	CH ₂	S	O	O	S	S	CH ₂	O	S
E_{PA}	-399	-372	-357	-353	-344	-342	-330	-332	-326	-430	-384	-358
E_{MCA}	-299	-272	-248	-252	-246	-229	-219	-233	-228	-330	-279	-261

23. Постройте потенциальные кривые для триплетного и синглетного состояний двухатомных молекул B₂, C₂, N₂, O₂, F₂. Рекомендуемые значения параметров: диапазон расстояний от 0.9 до 1.9 Å, шаг изменения расстояний – 0.1 Å.

Рекомендуемая литература

1. Блатов В.А. Неэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1996.
2. Блатов В.А., Шевченко А.П. Методы компьютерной химии и комплекс программ HYPERCHEM. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1999.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
5. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. Т.1, 2. М.: Мир, 1980.
6. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул: В 2 ч. М.: Мир, 1984.
7. Морачевский А.Г., Сладков И.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений: Экспериментальные данные и методы расчета: Справочник. Л.: Химия, 1987.
8. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
9. Yavari, D. Tahmassebi, K. Jadidi, D. Nori-Shargh, S. Balalaie // Journal of Molecular Structure (THEOCHEM). 1999. Vol. 489. P. 67-72.
10. Lee I., Park H.Y., Han I.-S. Kim C.K. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 1999. Vol.20. No.5. P.559.

Приложение

Возможности практического применения полуэмпирических методов

Метод	Оптимальные объекты для расчета	Преимущества	Недостатки
CNDO	Большие молекулы, не содержащие неспаренных электронов в основном состоянии	Удовлетворительный расчет электронного распределения, дипольных моментов, геометрии молекулы	Неудовлетворительно оцениваются теплоты образования, потенциалы ионизации, спиновая плотность
INDO	Большие молекулы с неспаренными электронами, в том числе в возбужденном состоянии	То же, что для метода CNDO + спиновая плотность	То же, что для метода CNDO, кроме спиновой плотности
MINDO/3	Карбокатионы, полинитросоединения, силаны	Удовлетворительный расчет большинства стандартных характеристик молекул	Расчет водородных связей неудовлетворителен, стабильность трехцентровых связей переоценивается, стабильность ароматических соединений, а также отталкивание неподеленных электронных пар недооценивается. Значения валентных углов завышены на 6–8°
MNDO	Фосфор- и борсодержащие молекулы	Устранены недостатки метода MINDO/3, кроме неудовлетворительного расчета водородных связей	Результаты расчета карбокатионов и полинитросоединений хуже, чем в методе MINDO/3; расчет водородных связей неудовлетворителен, отталкивание между атомами на больших расстояниях переоценивается, энергия трехцентровых связей недооценивается. Неудовлетворительные результаты расчета барьеров внутреннего вращения
AM1, PM3	Прочие органические соединения, в том числе системы с водородными связями	Устранены основные недостатки метода MNDO	Результаты расчета фосфор- и борсодержащих молекул хуже, чем в методе MNDO, карбокатионы и полинитросоединения рассчитываются хуже, чем в методе MINDO/3

Содержание

1. Полуэмпирические методы квантовой химии	5
1.1. Сущность полуэмпирических методов	5
1.2. Современные полуэмпирические методы и их особенности	8
1.2.1. Метод CNDO	8
1.2.2. Метод INDO	12
1.2.3. Методы MINDO	13
1.2.4. Метод MNDO	15
1.2.5. Методы AM1 и PM3	16
1.3. Расчет молекулярных характеристик	17
1.3.1. Энергия молекулы	17
1.3.2. Геометрия молекулы	18
1.3.3. Энергия и форма МО	18
1.3.4. Заряды на атомах	19
1.3.5. Распределение электростатического потенциала	19
1.3.6. Дипольный момент	19
Задания по квантовой химии	20
Рекомендуемая литература	30
Приложение	31

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 12.12.05

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,57. Тираж 100 экз. Заказ № 377

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»