



спецкурс
“СУЧАСНІ КОМП’ЮТЕРНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ”

Полуэмпирические методы квантовой химии

В. В. ИВАНОВ

Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkiv, Ukraine
ivv34@yahoo.com

GAMESS, Gaussian, MOPAC, HyperChem, ArgusLab

Last updated: 27/03/2019

Классификация методов квантовой химии

Неэмпирические (*ab initio*) методы (100-500 атомов)

Полуэмпирические методы (1000-10000 атомов)

В полуэмпирических методах параметры подгоняются так, чтобы хорошо описать экспериментальные данные набора тестовых систем

$$\text{Свойство} = F(P_1, P_2, P_3, \dots)$$

P_i – полуэмпирические молекулярные параметры;

Свойство: теплоты образования, энергии спектральных переходов *и т.д.*

Полуэмпирические методы

- используют параметры, которые компенсируют пренебрежение некоторыми «затратными» в вычислительном отношении компонентами уравнения Шредингера.
- Параметры получают посредством подгонки под результаты экспериментальных измерений или проводя *ab initio* расчеты.
- Могут быть применены к органическим и органометаллическим молекулам, а также коротким олигомерам (пептиды, нуклеотиды, сахараиды).
- Могут быть использованы для изучения основных, возбужденных и переходных состояний.

Неэмпирические методы - полное отсутствие подгоночных (под эксперимент) параметров:

- ❑ Существует иерархия методов различной степени точности;
- ❑ Теоретически возможно получить точное решение квантовохимической задачи.

Полуэмпирические методы:

- ❑ Требуют меньше вычислительных ресурсов;
- ❑ Менее надежны;

Вычислительные затраты в целом

- **Молекулярная механика, Молекулярная динамика** (силовое поле, классическая механика, эмпирические потенциальные функции) 100.000 - 1.000.000 атомов. $\sim N^2$
- **Полуэмпирические методы** (квантовая механика, приближенное решение уравнения Шредингера, расчет интегралов на основе эмпирических данных) 1.000 - 10.000 атомов, $\sim N^3$,
- ***ab initio* (неэмпирические) методы** (квантовая механика, «точное» решение уравнения Шредингера, точный расчет интегралов, возможность систематического улучшения (уточнения) расчетных данных) 100 - 500 атомов, $\sim N^4$,

Полуэмпирические методы

```
graph TD; A[Полуэмпирические методы] --> B["π-электронные Методы Хюккеля, ППП"]; A --> C["Теория Функционала Плотности Density Functional Theory, DFT"]; A --> D["Всевалентные методы CNDO, INDO, MINDO, MNDO, AM1, PM3, RM1 PM6"];
```

**π-электронные
Методы**
Хюккеля, ППП

**Теория Функционала
Плотности**
Density Functional Theory,
DFT

**Всевалентные
методы**
CNDO, INDO, MINDO,
MNDO,
AM1, PM3, RM1
PM6

Волновая функция – результат решения уравнения Шредингера

$$H \left| \Psi_{\text{electr}} \right\rangle = E \left| \Psi_{\text{electr}} \right\rangle$$

$$H = T_{\text{kinetic}} + V$$

$$V = V_{\text{electron.-nucl.}} + V_{\text{electron.-electron.}}$$

Достаточно точный учет взаимодействия между электронами – основная проблема квантовой химии

Метод Хартри-Фока

Метод самосогласованного поля (ССП) (self consistent field, SCF)

Детерминант Слейтера $\Phi = \det|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)|$

$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}$ Молекулярная орбиталь, МО χ_{μ} - Атомная орбиталь

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad \rightarrow \quad \langle\Phi|H|\Phi\rangle = E\langle\Phi|\Phi\rangle$$

$$E = \frac{\langle\Phi|H|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = \langle\Phi|T + V_{\text{electron-nucl}} + V_{\text{electron-electron}}|\Phi\rangle$$

1

$$E = \langle \Phi | T | \Phi \rangle + \langle \Phi | V_{\text{electron-nucl}} | \Phi \rangle + \langle \Phi | V_{\text{electron-electron}} | \Phi \rangle$$

$$V = \frac{e_1 e_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \xrightarrow{\text{В атомной системе единиц}} \boxed{\hbar = 1, m_e = 1, e = 1} \xrightarrow{\text{В атомной системе единиц}} V = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1), \quad \mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$$

Детерминант Слейтера $\Phi = \det|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)|$

$$\langle \Phi | V_{\text{electron-electron}} | \Phi \rangle \rightarrow \sum_{i,j} \int \frac{\varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2)\varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dr_1 dr_2$$

$$\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle = \langle \varphi_i\varphi_j | \varphi_i\varphi_j \rangle$$

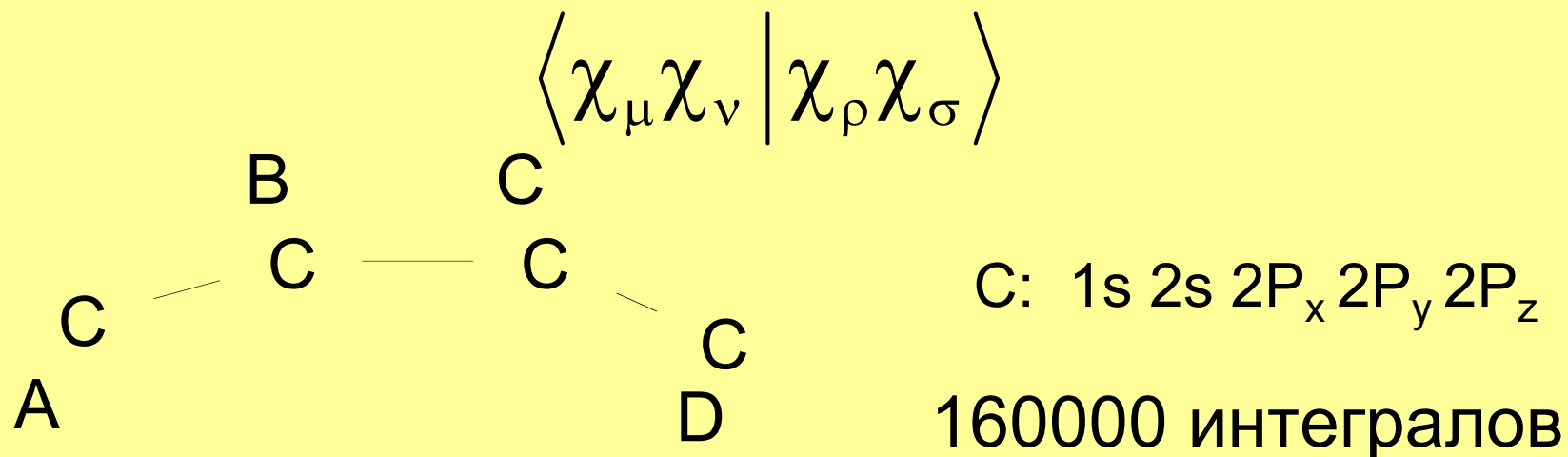
$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}$$

Преобразование интегралов N⁸

$$\langle \varphi_i\varphi_j | \varphi_i\varphi_j \rangle \rightarrow \sum C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\rho i} C_{\sigma j} \langle \chi_{\mu}\chi_{\nu} | \chi_{\rho}\chi_{\sigma} \rangle$$

Кулоновское взаимодействие электронов в базисе АО

$$\langle \chi_{\mu}\chi_{\nu} | \chi_{\rho}\chi_{\sigma} \rangle$$



| | | |
|-----------------------------------|---------------|--------|
| $\mu, \nu, \rho, \sigma \in A$ | одноцентровые | ≈1.6 % |
| $\mu, \nu, \rho, \sigma \in A, B$ | двухцентровые | ≈33 % |

$\mu, \nu, \rho, \sigma \in A, B, C$ трехцентровые ≈56 %

$\mu, \nu, \rho, \sigma \in A, B, C, D$ четырехцентровые ≈9 %

N^4 - интегралов, 70% компьютерного времени

Нулевое двухатомное перекрывание - НДП
(**ZDO – Zero Different Overlap**
NDO – Neglect Different Overlap)

$$\langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma \rangle \rightarrow \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma \rangle \delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma} = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\mu \chi_\nu \rangle$$

$$\chi_\mu \chi_\rho \delta_{\mu\rho} = \chi_\mu \chi_\mu$$

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$



$$H_{\text{eff}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием – ППДП (CNDO, Complete Neglect of Differential Overlap)

$$\langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma \rangle \delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma} = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\mu \chi_\nu \rangle = \gamma_{\mu\nu}$$

При вычислении этих интегралов все p-орбитали предполагаются сферически-симметричными подобно s-функциям.

Формула Оно $\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R_{AB}^2 + \left(\frac{1}{2\gamma_{AA}} + \frac{1}{2\gamma_{BB}} \right)^2}}$

Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием – ППДП (CNDO, Complete Neglect of Differential Overlap)

$$H_{\mu\mu} = \langle \chi_{\mu} | h | \chi_{\mu} \rangle = \int \chi_{\mu}^* \left[\underbrace{T}_{\text{кинетич}} - \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}}_{\text{Электрон-ядра}} \right] \chi_{\mu} dv$$

$$W_{\mu\mu} = \int \chi_{\mu}^* [T - V_A] \chi_{\mu} dv = I_{\mu} \quad V_{\mu\mu,B} = \int \chi_{\mu}^* V_B \chi_{\mu} dv$$

$$\begin{cases} H_{\mu\mu} = I_{\mu} - \sum V_{\mu\mu,B} \\ H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} \end{cases}$$

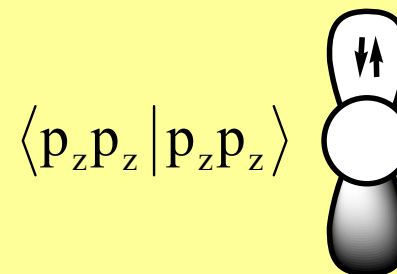
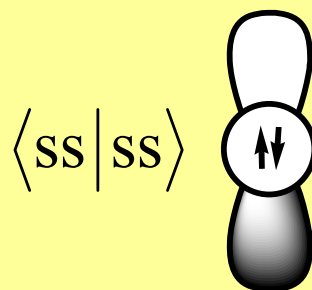
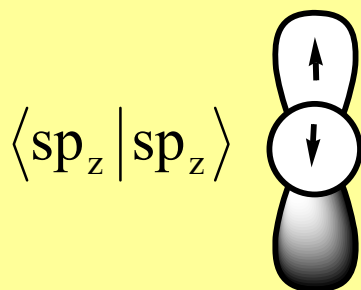
$$V_{AB}^{\text{отт.}} = Z_A Z_B \gamma_{AB}$$

Понятие остова (**core**): H⁺, C⁴⁺

Метод частичного пренебрежение дифференциальным перекрыванием - ЧПДП

(**INDO, Intermediate Neglect of Differential Overlap**)

CNDO: $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle = \gamma_{AA}, \mu \in A$



INDO: $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle, \mu, \nu \in A$ $(ss | ss) = (ss | p_x p_x) = \gamma_{AB}$

$\langle sp_x | sp_x \rangle$

$\langle p_x p_y | p_x p_y \rangle$

$\langle p_x p_x | p_y p_y \rangle$

Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием – ПДДП (NDDO, Neglect of Diatomic Differential Overlap).

$$(\mu_A \nu_B | \rho_C \sigma_D) = \delta_{AB} \delta_{CD} (\mu\nu | \rho\sigma)$$

Вычисляются интегралы, если АО принадлежат одному атому

$$(\mu\nu | \rho\sigma)$$

Методы MNDO, AM1, PM3

MNDO
$$V_{AB} = Z'_A Z'_B \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle \left(1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \right)$$

MNDO/d параметризация

H, Li, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, Ge, Sn, Pb, P, S, Cl, Br, I, Zn, Hg

AM1 – Остинская модель, Austin Model 1

$$V_{AB} = V^{\text{MNDO}} + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{kA} e^{-b_{kA} (R_{AB} - c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB} (R_{AB} - c_{kB})^2} \right)$$

PM3 – параметрический метод 3 (Дж. Стюарта)

RM1 (2005)

PM6 (2007)

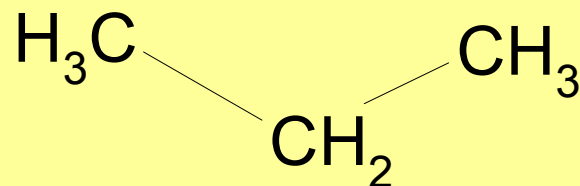
$$V_{AB} = Z'_A Z'_B \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle \left(1 + X_{AB} e^{-\alpha_{AB} (R_{AB} + 0.0003 R_{AB}^6)} \right)$$

X_{AB} , α_{AB} -параметры для пары атомных остовов

Таблица. Средняя абсолютная ошибка методов группы ПДП

| Свойство | Выборка | MNDO | AM1 | PM3 |
|-------------------------------|---------|-------|-------|-------|
| Теплота образования, кДж/моль | 133 | 26,36 | 23,01 | 17,57 |
| Длина связи, Å | 228 | 0,015 | 0,017 | 0,011 |
| Угол, град | 92 | 2,69 | 2,01 | 2,22 |
| Потенциал ионизации, эВ | 51 | 0,47 | 0,36 | 0,43 |
| Дипольный момент, Д | 57 | 0,32 | 0,25 | 0,27 |

Расчет молекулы пропана



| | MM2 | MNDO | 3-21G | 6-31G(d) | Эксп. |
|--------------------------|------------|-------------|--------------|-----------------|--------------|
| Время(сек) | 0.83 | 10.32 | 550 | 4702≈1 час | |
| R_{CC}, Å | 1.534 | 1.530 | 1.541 | 1.528 | 1.526 |
| ∠CCC, ° | 111.7 | 115.4 | 112.7 | 112.7 | 112.4 |
| ΔH_f | -24.8 | -24.9 | - | - | -25.0 |