

Полуэмпирические методы расчета электронной структуры:
история развития

*методическое пособие для студентов физических и
химических факультетов университетов*

Н.А. Андреева & В.В. Чабан

Содержание

1. Введение в область.....	4
2. Основа полуэмпирических методов.....	7
3. Феномен полуэмпирических методов	11
4. Метод Хюккеля	11
5. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием	14
6. Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием	14
7. Метод Austin Model One	18
8. Метод PM3	20
9. Метод PM6	24
10. Метод PM7	25
11. Метод PM7-MD	26
12. Заключение	28
13. Литература для чтения.....	30

1. Введение в область

Моделирование как инструмент познания зародилось уже в древности, на заре человеческой истории. Широко оно применялось и в эпоху Возрождения, когда известные итальянские архитекторы и скульпторы пользовались уменьшенными моделями для конструирования зданий и конструкций. Свообразными моделями пользовались Галилео Галилей и Леонардо да Винчи. Эти выдающиеся ученые, в том числе, занимались выяснением пределов применимости того или иного метода моделирования.

Уже во времена Демокрита и Эпикура существовали представления об атомах и их форме, на основании которых предпринимались попытки объяснить свойства различных веществ. Английский ученый Исаак Ньютон пользовался физическим моделированием вполне осознанно для решения комплексных проблем. В 19 веке моделирование использовалось очень активно. Сложно найти область науки, в которой оно не было тогда применено. На основе моделирования были проведены работы таких ученых, как Кельвин, Максвелл, Кекуле, Бутлеров и многих других. Этими учеными было сделано множество фундаментальных открытий. В том числе, к научным открытиям и более глубокому пониманию природы приводило моделирование естественных процессов.

Методы компьютерного моделирования активно начали развиваться после крупномасштабного представления во время Манхэттенского проекта 17 сентября 1943 года моделирования процесса ядерной детонации. В то время два

математика Джон фон Нейман и Станислав Улам столкнулись с нетривиальной проблемой поведения нейтронов – электрически нейтральных составляющих атомного ядра. Эксперименты по расщеплению атомного ядра были очень дорогими, а проблема была слишком сложной для прямого анализа. Таким образом, был предложен математический метод «Рулетки». Авторы метода предположили, что можно использовать связь между стохастическими процессами и дифференциальными уравнениями «в обратную сторону». Они предложили использовать стохастический подход для аппроксимации многомерных интегралов в уравнениях переноса, возникших в связи с задачей о движении нейтрона в изотропной среде. Метод оказался успешным и дал толчок к дальнейшему развитию моделирования субатомарных процессов в физике.

Появление первых электронных компьютеров, которые могли с большой скоростью генерировать псевдослучайные числа, резко расширило круг задач, для решения которых стохастический подход оказался более эффективным, чем другие математические методы. После этого произошёл большой качественный прорыв в исследованиях и доступных вычислительных мощностях. Метод Монте-Карло стал применяться во многих задачах [1].

В настоящее время компьютерное моделирование часто используется в качестве дополнения или замены систем моделирования, для которых простые аналитические решения невозможны. Существует много типов компьютерного моделирования. Их общей чертой является создание образцов типичных сценариев для модели, в которой полное

перечисление всех возможных состояний модели было бы недопустимым или невозможным.

Особую нишу занимают методы компьютерного моделирования физико-химических процессов. Они используются для расчета структуры и свойств молекулярных систем в газофазном и конденсированном состоянии. В данном методическом пособии кратко приведена история развития полуэмпирических методов. Изложенные данные являются квинтэссенцией девяностолетнего процесса развития вычислительной (компьютерной) молекулярной физики. Их понимания видится необходимым для успешного освоения множества связанных дисциплин, таких как «Теория химической связи», «Квантовая химия», «Введение в современное материаловедение», «Молекулярный дизайн», «Физические методы исследования».

2. Основа полуэмпирических методов

В 1926 году Эрвином Шрёдингером было опубликовано уравнение, описывающее изменение в пространстве и во времени квантового состояния системы. Состояние системы предлагалось задавать так называемой волновой функцией. Выводу волнового уравнения предшествовал длительный период развития физики. Решение волнового уравнения аналитически (т.е. точно) возможно только для простейших случаев. Таковыми являются одноэлектронные системы, линейный осциллятор, потенциальная яма с бесконечно высокими стенками и т.п. В случае многоэлектронных систем необходимо использовать приближенные методы решения. Важнейшим из таких методов является метод Хартри-Фока.

Происхождение метода Хартри-Фока датируется концом 1920-х годов, вскоре после открытия уравнения Шрёдингера. В 1927 году Д. Хартри представил процедуру, которую он назвал методом самосогласованного поля, для приближенного расчета волновой функции и энергий для атомов и ионов. Хартри руководствовался некоторыми более ранними, полуэмпирическими методами начала 20-х годов (см. работы Э. Фуэса, Р. Б. Линдсея, Д. Хартри). Перечисленные методы относились ко квантовой теории Н. Бора [2].

В модели атома Бора энергия состояния с главным квантовым числом n задается в атомных единицах как $E = -\frac{1}{n^2}$. Из атомных спектров было обнаружено, что энергетические уровни многоэлектронных атомов хорошо описываются применением модифицированной версии формулы Бора. Вводя квантовый дефект d , как эмпирический параметр,

энергетические уровни атома, в целом, хорошо описывались формулой, $E = -\frac{1}{(n+d)^2}$. Возможно было достаточно хорошо воспроизвести уровни электронных переходов, наблюдаемые в рентгеновском диапазоне. Существование ненулевого квантового дефекта было связано с электрон-электронным отталкиванием. По причине отсутствия второго электрона в атоме водорода, квантовый дефект в данном случае равен нулю. Отталкивание электронов друг от друга приводит к частичному экранированию заряда атомного ядра. На основании этих ранних исследований позже были введены другие потенциалы, содержащие дополнительные эмпирические параметры. Целью ученых на заре атомной эпохи было более точное воспроизведение экспериментальных спектральных данных [3].

Хартри стремился избавиться от эмпирических параметров и решить многокомпонентное не зависящее от времени уравнение Шредингера из фундаментальных физических принципов, т.е. *ab initio*. Его первый предложенный метод решения стал известен как метод Хартри. Однако многие современники Хартри не принимали физических рассуждений, лежащих в основе метода Хартри. Критикам виделось, что метод Хартри содержал неявные эмпирические элементы. Его связь с решением многоэлектронного уравнения Шредингера была неочевидной. Однако в 1928 году Дж. Слэйтер и Дж. А. Гонт независимо показали, что метод Хартри может быть сформулирован на более обоснованной теоретической основе, применяя вариационный принцип к пробной волновой функции (анзацу) как произведение одноэлектронных функций [3].

В 1930 г. Слэйтер и Фок независимо указали на то, что метод Хартри не соблюдает принцип антисимметрии волновой функции. Метод Хартри использовал принцип запрета Паули в его более старой формулировке, т.е. запрещающей присутствие двух электронов в одном и том же квантовом состоянии. Однако это оказалось принципиально неполным решением в контексте квантовой статистики [3].

Затем было показано, что определитель Слейтера (определитель одноэлектронных орбиталей), впервые примененный Гейзенбергом и Дираком в 1926 г., удовлетворяет антисимметричному свойству точного решения волнового уравнения. Следовательно, определитель Слэйтера является подходящим анзацем для применения вариационного принципа.

Исходный метод Хартри можно рассматривать как приближение к методу Хартри-Фока, в котором пренебрегают обменом. Оригинальный метод Фока опирался, в основном, на математический аппарат теории групп. Он был слишком абстрактным для современных физиков, чтобы понимать и численно реализовывать. Ввиду указанных проблем, в 1935 году Хартри переформулировал метод более подходящим образом для целей расчета [3].

Метод Хартри-Фока, несмотря на его неоспоримые преимущества, мало использовался до появления ЭВМ в 1950-х годах прошлого века из-за гораздо больших вычислительных требований по сравнению с ранним методом Хартри и эмпирическими моделями. Первоначально как метод Хартри, так и метод Хартри-Фока применялись исключительно к атомам, где сферическая симметрия системы позволяла

значительно упростить задачу. Эти приближенные методы часто использовались и используются вместе с приближением среднего поля. Несмотря на это, решение вручную уравнений Хартри-Фока для атома средних размеров было трудоемкой задачей. Малые же молекулы нуждались в больших вычислительных ресурсах. Требуемые мощности оказались далеко за пределами того, что было доступно до 1950-ых годов [3].

3. Феномен полуэмпирических методов

Современные полуэмпирические квантово-химические методы принципиально основаны на уравнении Хартри-Фока. Однако существует много приближений (упрощений). Часть параметров в полуэмпирических методах получены из эмпирических данных. Полуэмпирические методы имеют большое значение при расчете больших многоэлектронных систем, в которых использование метода Хартри-Фока без приближений имеет большую компьютерную стоимость. Использование эмпирических констант позволяет учитывать множество физических эффектов, в том числе и электронную корреляцию.

Часть интегралов в уравнении Хартри-Фока (например, двухэлектронный интеграл) аппроксимируются, а в некоторых случаях и полностью опускаются. Для корректного расчета полуэмпирические методы параметризуются таким образом, чтобы расчетные значения совпадали с экспериментальными результатами или были приближены к результатам, полученным путем расчета высокоточными *ab initio* методами.

4. Метод Хюккеля

Первым полуэмпирическим методом решения уравнений Хатри-Фока формально является метод Хюккеля, который был предложен Э. Хюккелем в 1930 году. Он является простой линейной комбинацией атомных орбиталей, которые образуют молекулярную орбиталь (ЛКАО МО). Метод использовался для определения энергий молекулярных орбиталей из

π -электронов в сопряженных углеводородных системах, таких как этилен, бензол и бутадиен. Впоследствии метод был расширен для описания сопряженных молекул, таких как пиридин, пирол и фуран, содержащих кроме атомов углерода и гетероатомы [4].

Особенности метода Хюккеля:

- Ограничен только сопряженными углеводородами.

- В методе учитываются только π -электроны молекулярных орбиталей, потому что они определяют общие свойства молекул. Существование σ -электронов никак не учитываются. По этой причине применение метода Хюккеля ограничено только плоскими молекулами.

- В качестве входных данных в методе рассматриваются ЛКАО МО, уравнение Шредингера и упрощения, основанные на соображениях орбитальной симметрии.

- Матричные элементы оператора Фока оцениваются на основании эмпирической информации и являются фиксированными.

Метод Хюккеля ограничен предсказанием энергии молекулярных орбиталей сопряженных систем и не способен предоставить информацию о молекулярной структуре. Однако за счет удачной параметризации этот метод может давать хорошие относительные орбитальные энергии для рядов r -электронных органических и металлоорганических систем. Это позволяет, в частности, идентифицировать полосы в электронных спектрах поглощения таких молекул,

отождествляя разности орбитальных энергий ($\epsilon_k - \epsilon_i$) с энергиями переходов.

Расширенный метод Хюккеля развитый Роальдом Хоффманом в 1963 году, был также основан на методе Хюккеля. Однако в то время данный метод учитывал только π -орбитали. В расширенный метод Хоффмана также были включены σ -орбитали. В расширенном методе Хюккеля явно учитываются интегралы перекрывания [4].

Расширенный метод Хюккеля используется для определения молекулярных орбиталей и геометрии органической молекулы. Он включает в себя расчеты электронных взаимодействий довольно простым способом, в котором межэлектронное и межядерное взаимодействия не учитываются. Полная энергия представляет собой всего лишь сумму слагаемых для каждого электрона в молекуле.

Расширенный метод Хюккеля является наиболее быстрым и вместе с тем наименее точным полуэмпирическим квантово-химическим методом. Его использование ограничивается в основном анализом структуры молекулярных орбиталей — определением их формы и последовательности. Подобный подход хорошо работает при расчете систем с относительно равномерным распределением заряда, например углеводородов, для которых он и был первоначально использован. Однако даже в таких случаях бывают неприятные казусы. Например, в соответствии с предсказанием расчета, бензол должен распадаться на три молекулы ацетилена с выделением значительного количества теплоты. Что касается систем, содержащих гетероатомы, то для них более адекватным является интегративный расширенный метод

Хюккеля. В этом методе уже учитывается зависимость Гамильтониана системы от заряда на каждом центре взаимодействия, причем зависимость полагается линейной.

5. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

Чуть более поздним полуэмпирическим методом является метод CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) – полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. В этом методе используется 2 приближения:

- Валентное приближение, в котором явно представлены только валентные электроны.

- Приближение нулевого дифференциального перекрывания, согласно которому любые две атомные орбитали не перекрываются [5].

Основной версией этого метода является CNDO/2 разработанный Джоном Поплом и сотрудниками в 1965 году. Этот метод был развит из расширенного метода Хюккеля. Он явно включает в себя эффект электрон-электронного отталкивания и активно использует данные, полученные в спектроскопических исследованиях [5].

6. Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) означает промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Это полуэмпирический метод квантовой химии, который был разработан в 1967 году на основе метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (CNDO/2), введенного группой Попла. Подобно методу CNDO/2, он использует нулевое дифференциальное перекрывание для двухэлектронных интегралов, но не для интегралов, находящихся над орбиталями, центрированными на одном и том же атоме [6]. В настоящее время метод редко используется в его первоначальной форме, но он является основой для нескольких других методов, таких как MINDO, ZINDO и SINDO.

MINDO, или модифицированное промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрытием, основан на методе промежуточного пренебрежения дифференциальным перекрытием (INDO) [7]. Он был разработан группой Майкла Дьюара и был основным методом в программе MOPAC. Изначально метод назывался MINDO/3. Позднее он претерпел ряд параметризаций и мелких усовершенствований и получил название MNDO. На его основе были разработаны методы PM3 и AM1. Целью разработки метода MINDO авторы ставили создание количественной квантово-механической молекулярной модели, которую химики могли бы использовать в качестве вспомогательного средства для эксперимента в своих исследованиях, в частности при изучении химических реакций и механизмов реакции. Чтобы быть полезной в этой связи, такая процедура должна была быть не только достаточно точной, но и применимой к молекулам, в которых химики непосредственно заинтересованы. Методы *ab initio*, являлись слишком неточными и/или требовали длительного времени

вычислительных. Таким образом, подход состоял в том, чтобы использовать приближение, достаточно простое для того, чтобы желаемые расчеты были выполнимыми с использованием имеющихся в то время компьютеров. Также было важно повысить точность результатов, введя параметры, которые могут быть скорректированы с учетом результатов эксперимента. Таким образом, удалось разработать две вычислительно эффективные модели - MINDO/3 и MNDO, которые широко использовались вплоть до 1990-ых годов. Полученные результаты методов MINDO/3 и MNDO, в целом, были сопоставимы по точности с результатами из ab initio методов, которые требуют по меньшей мере в 1000 раз большего времени вычислений [8].

Следует подчеркнуть, что даже методы MINDO/3 и MNDO были слишком медленными для рутинного использования в химии, учитывая доступные в то время компьютеры. Расчеты механизмов реакции с использованием стандартных компьютеров, таких как DEC VAX 11-780, требовали чрезмерного количества машинного времени для систем, содержащих более десятка «тяжелых» атомов (то есть атомов помимо водорода). В то время как гораздо более крупные системы можно было обрабатывать с использованием современных компьютеров, таких как CDC 205 или CRAY, это не снижало стоимости вычислений, поскольку, хотя они в несколько сотен раз быстрее, чем VAX, стоимость вычислительного времени также была больше по сравнению с почти одинаковым фактором. Для того, чтобы разработанные процедуры могли полностью реализовать свой потенциал, в частности, в прогнозируемых приложениях к биохимии и

металлоорганической химии, требовалось стократное увеличение скорости работы компьютеров.

Основной проблемой при изучении химической реакции посредством любой современной теоретической модели является отсутствие экспериментальных данных для промежуточных участков поверхностей потенциальных энергий и для геометрий переходных состояний. Расчеты для них, следовательно, предполагают экстраполяцию эмпирической процедуры в области, где она не была и не может быть проверена. Такая экстраполяция тем более безопасна, чем лучше производительность рассматриваемого метода во всех областях, где он может быть протестирован. Уверенность в полуэмпирической процедуре, кроме того, усиливается демонстрацией ее способности воспроизводить экспериментальные результаты, не связанные с теми, которые используются при определении параметров в ней. Одним из основных достоинств MINDO/3 и MNDO была их продемонстрированная способность воспроизводить все свойства основного состояния всех молекул, включая свойства и типы молекул, которые не используются для их параметризации.

Исследования широкого спектра углеводов методом MINDO/3 было эффективным. Однако возникли проблемы в случае молекул, содержащих гетероатомы, из-за пренебрежения одноцентровым перекрытием в приближении INDO, на котором основан метод MINDO/3. Эти проблемы были устранены в MNDO. Однако предложенные решения привели к появлению новых недостатков. В частности, к неспособности воспроизводить водородные связи, энергии которых слишком

велики для определенных молекул (например, неопентана) и слишком низки для молекул, которые содержат четырехчленные кольца, и слишком высокой энергии активации.

7. Метод Austin Model One

После нескольких лет усилий, в 1985 году, команда М. Дьюара, в состав которой входил Дж. Стюарт наконец, смогла разработать метод «третьего поколения», в котором ошибки предыдущих методов были в значительной степени исправлены. Ввиду терминологической путаницы, возникшей между полученными процедурами и традиционными полуэмпирическими методами, которые при использовании тех же основных аппроксимаций (CNDO, INDO и т.д.) являются систематически неточными, авторы решили принять совершенно другое название для новой процедуры – Austin Model 1 (AM1). В то время как AM1 до тех пор была параметризована только для «органических» элементов (C, H, O, N), не должно возникнуть проблем с распространением ее на другие элементы, для которых была сделана параметризация в методе MNDO [9].

Попытки исправить ошибки в методе MNDO, указанные выше, убедили авторов в том, что неточности, в основном, имели общую причину, т. е. тенденцию к переоценке отталкиваний между атомами на расстояниях около суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих взаимодействующих атомов. Очевидным способом решения этой проблемы было изменение основной функции

отталкивания в MNDO. Поскольку активные попытки найти подходящую функцию какого-либо другого типа не удалось, авторы использовали другой подход, а именно модификацию существующую функцию дополнительными гауссовскими членами. На момент своего создания метод AM1 представлял собой лучшее из того, что может быть достигнуто с использованием аппроксимации NDDO.

В методе MNDO сначала определяли параметры для углеводородов (атомы C и H), а затем добавляли по одному другие элементы. Авторы должны были это сделать, потому что количество молекул, которые могли быть включены в базу, установленную для параметризации, было ограничено требуемым вычислительным временем. Разработка улучшенной процедуры оптимизации дала возможность использовать значительно больший базисный набор, позволяя оптимизировать параметры для C, H, O и N за один цикл.

Для модификации основной функции отталкивания и уменьшения чрезмерных межатомных отталкиваний на больших расстояниях были разработаны два направления решений. Во-первых, для того, чтобы компенсировать чрезмерное отталкивание, были добавлены один или несколько гауссианов притяжения. Во-вторых, гауссианы отталкивания были сосредоточены на меньших межъядерных расстояниях, что привело к общему уменьшению основного члена в выражении межъядерного отталкивания и, следовательно, к уменьшению отталкивания на больших межъядерных расстояниях. В случае углерода, водорода и азота были включены оба типа гауссиана, в то время как для кислорода были нужны только отталкивающие гауссианы.

Попытки использовать только гауссиан отталкивания для других элементов привели к неудовлетворительным результатам, в то время как использование только гауссиана притяжения не привело к улучшению по сравнению с MNDO.

Такого рода модификация отнюдь не первая. Советские ученые Бурштейн и Исаев также описали аналогичную модификацию метода MNDO, в которую они добавили водородные связи и дополнительные гауссовские члены для пар атомов, образующих такие связи. Разумеется, такие изменения можно было бы внести для исправления ошибок в методе MNDO для любых конкретных взаимодействий в любой молекуле, но только в ущерб общей молекулярной модели. По причинам, указанным выше, такая процедура может быть полезной в химии, только если одни и те же параметры используются повсюду, без ссылки на структуры отдельных молекул, к которым она применяется.

Результаты испытаний метода AM1, показали реальное улучшение по сравнению с методом MNDO, без увеличения требуемого вычислительного времени. Конкретные недостатки в методе MNDO были, по меньшей мере, умеренными. При этом средняя ошибка рассчитываемых физических свойств была уменьшена. Главным преимуществом AM1 являлась способность воспроизводить водородные связи и производить лучшую оценку энергий активации химических реакций.

8. Метод PM3

В 1988-1991 годах Дж. Стюарт представил новый полуэмпирический метод РМЗ (параметризованная модель 3) [10-12].

Метод РМЗ довольно близок к методу АМ1. Отличие состоит в том, что в методе РМЗ все параметры, аппроксимирующие интегралы взаимодействия, подбираются лучшим образом (оптимизируются с помощью данных полученных для химических соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами), тогда как в АМ1 интегралы межэлектронного взаимодействия рассчитываются из экспериментальных спектроскопических данных для атомов.

Отличительной особенностью метода РМЗ является то, что он сравнительно неплохо воспроизводит строение и энергию так называемых гипервалентных соединений. Вообще говоря, поскольку рассмотренные выше методы основаны на валентном приближении, т.е. в образовании химических связей участвуют только s- и p-орбитали, то полуэмпирические методы принципиально не годятся для расчета химических соединений, в которых химическое связывание осуществляется за счет d-орбиталей. Например, SO_3 , P_2O_5 , SF_6 и т.д. В этих соединениях атомы Р и S проявляют свою высшую валентность, т.е. являются гипервалентными. Шесть химических связей в SF_6 обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атома серы, т.е. вовлечением d-орбиталей в образование химической связи. В методе РМЗ нет теоретических предпосылок для удовлетворительного описания таких соединений, однако удачная параметризация во многом улучшает ситуацию.

По сравнению с предыдущим полуэмпирическим методом АМ1 в методе РМЗ была сделана параметризация для 28

элементов. Он незначительно потерял в точности предсказания геометрии и был основан на приближении NDDO, как и более ранние полуэмпирические методы (MNDO и AM1). В методе PM3 было численно показано, что приближение NDDO является чрезвычайно надежным, способным представлять химию большого числа элементов, участвующих в широком спектре связей, начиная от чисто ковалентных и высокоионных до неклассических связей, обнаруженных в циклопентадиенильных комплексах. Кроме того, в методе PM3 было показано, что приближение NDDO может принимать широкий диапазон состояний окисления от -3 , например, в аммиаке до $+6$ в таких гипервалентных системах, как H_2SO_4 , H_3PO_4 и TeF_6 .

В случае моделирования менее распространенных соединений погрешности в определении теплот образования меньше, чем у «органических элементов». Это может быть связано с ограниченным количеством доступных справочных данных (параметров). Поэтому с поступлением нового экспериментальных данных могут быть обнаружены неверно рассчитанные свойства. В частности, для Cd и Bi отсутствие экспериментальных данных приводило к ложно кажущейся высокой точности полуэмпирического расчета. Она, несомненно, будет снижаться по мере того, как будет генерироваться больше данных.

Параметры для шестнадцати элементов, представленных в методе PM3, были оптимизированы одновременно, но не как одна большая оптимизация, используемая для первых двенадцати элементов. Каждый набор параметров оптимизировался индивидуально, с использованием

предварительно оптимизированных параметров и текущего набора параметров для других элементов. Общая оптимизация всех параметров для всех изучаемых элементов оказалась неэффективной по сравнению с используемой в этом методе циклической оптимизацией.

Основное ограничение общей оптимизации состояло в том, что один ошибочный набор данных может быстро сбить точность параметризации для многих элементов, чего можно было бы избежать, если бы была выполнена последовательная или циклическая оптимизация. Независимо от того, какая схема используется, конечные параметры должны быть одинаковыми.

Разработку метода PM3 Стюарт закончил в 2004 году параметризацией всех элементов в основной группе Периодической системы Менделеева [13]. В то же время были предложены различные изменения исходного набора аппроксимаций, используемых в методе MNDO, наиболее важными из которых были добавление d-орбиталей к элементам основной группы и введение двухатомных параметров.

Начались работы по переходным металлам, и были описаны параметры для некоторых из них. В 2007 году были разработаны комплекты параметров, предназначенных для воспроизведения конкретных явлений, таких как энергия связи пар оснований нуклеиновых кислот, катализируемый комплексом железа катализируемый водородом абсорбционный катализ, катализируемые фосфатазой барьеры реакции и окислительно-восстановительные свойства железосодержащих белков.

9. Метод PM6

Каждый новый метод демонстрировал преимущества над предыдущими методами. Таким образом, когда Дж. Стюартом был разработан новый метод PM6 в 2007 году, абсолютная погрешность (АП) в расчете значений теплот образований для простых органических соединений уменьшилась примерно на 30 % по сравнению с методом PM3 [14-16]. В методе PM6 была значительно снижена погрешность при определении геометрических параметров для основных групп элементов. Была сделана параметризация для переходных металлов. В целом, данный метод применим для 83 химических элементов.

В основе PM6 лежал метод NDDO, который был модифицирован путем применения параметров диатомного взаимодействия Войтекука с атомным ядром. Это привело к значительному уменьшению ошибки для соединений элементов главной группы и вместе с d-орбитальным приближением Тия позволяет расширить метод NDDO ко всему блоку переходных металлов.

Точность PM6 в предсказании теплоты образования интересующих соединений в биохимии несколько лучше, чем методов Хартри-Фока и V3LYP (гибридный метод теории функционала плотности). Оба метода, выбранные для сравнения, были использованы с базисным набором 6-31G(d). Для представленного набора соединений PM6 давал абсолютную среднюю ошибку 4,4 ккал моль⁻¹. Для того же тестового набора HF/6-31G(d) и V3LYP/6-31G(d) давали

усредненные отклонения от эксперимента в 7.4 и 5.2 ккал/моль соответственно.

10. Метод PM7

Метод PM7 является последним на сегодняшний день параметризованным решением Дж. Стюарта, разработанным в 2013 году [17]. Использование метода в качестве практического инструмента для моделирования химических систем было распространено на более широкий круг элементов и систем. Значительное увеличение точности было достигнуто после того, как были сделаны относительно небольшие изменения в приближениях и введены эмпирические коррекции для нековалентных взаимодействий. В результате абсолютная погрешность в теплоте образования органических твердых веществ, рассчитанных с использованием PM7, снизилась более чем на 50% по сравнению с PM6, ранее наиболее точным из методов NDDO. В то же время ошибки в геометрии PM7 были уменьшены более чем на треть по сравнению с ошибками PM6. Высота барьеров для простых реакций типа, катализируемого ферментами, была воспроизведена с абсолютной погрешностью менее чем одна треть по сравнению с PM6.

Апробация метода показала высокие результаты при моделировании кристаллических структур и твердых тел. В методе были исправлены две незначительные ошибки в NDDO формализме. Повышена точность описания водородных связей и расчет дисперсионных энергий. Параметризация сделана для всех элементов главной группы и переходных металлов (83 элемента): H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar,

K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Lu, Hf, Ta, W, Rh, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi и 15 лантаноидов. Для параметризации были использованы данные, как экспериментальные, так и *ab initio*, более чем для 9 000 соединений.

11. Метод PM7-MD

PM7-MD – полуэмпирический метод молекулярной динамики, разработанный В. В. Чабаном в 2014 году. В нем используются мгновенные силы на каждый атом моделируемой системы из Гамильтониана модели PM7, которые преобразуются в уравнения движения Ньютона с определенным конечным шагом интегрирования. Как способ сохранения кинетической энергии и поддержания температуры в методе используется алгоритм термостатирования. Для регулирования давления используется баростат. PM7-MD использует универсальную параметризацию ковалентных и нековалентных взаимодействий, которые зависят только от электронной структуры химических элементов, а не от молекул или фрагментов в системе. Вследствие этого, количество доступных систем для рассмотрения этим методом выше, чем, например, других параметризованных методов. PM7-MD заполняет нишу между *ab initio* молекулярной динамикой и более феноменологическими моделями основанной на эмпирических потенциалах [18-22].

Расчеты методом PM7-MD могут быть использованы для исследования соединений, для получения первоначальной информации, для описания систем существенного размера которые требуют достаточно длительного моделирования. PM7 включает эмпирическую поправку на дисперсионное притяжение, на водородную и пептидную связи. PM7-MD позволяет моделировать квантовые электронные эффекты, такие как химические связи, электронную поляризацию, туннелирование.

12. Заключение

В настоящем методическом пособии была рассмотрена история развития полуэмпирических методов для расчета электронной структуры от момента создания до сегодняшнего дня. История этих методов начиналась с моделирования совсем простых систем, содержащих только самые легкие атомы, входящие в органические соединения, С и Н. Первоначально можно было рассчитать только энергию молекулярных орбиталей. Постепенно количество элементов, для которых была сделана параметризация увеличивалось. Со временем росли и компьютерные мощности. Над созданием новых методов трудились выдающиеся ученые 20 и 21 века, некоторые из них были удостоены Нобелевской премии и других наград.

Наука не стоит на месте, развиваются компьютерные технологии, расширяются возможности методов моделирования. Последний полуэмпирический метод PM7 был параметризован уже для 83 элементов и предназначен для расчета:

Термодинамических свойств химических соединений (теплот образования, энтропий, теплоемкостей).

Колебательных (ИК) спектров (включая изотопные эффекты).

Дипольных моментов.

Потенциалов ионизации.

Распределения зарядов.

Порядков связей.

Поляризуемости и гиперполяризуемости.

Энергии молекулярных орбиталей.

Переходных состояний.

Электронных плотностей.

Электростатических потенциалов.

Геометрии и энергетики возбужденных состояний.

Сжимаемости.

Плотности и термодинамических свойств кристаллов.

Постепенно увеличивается точность расчетов и расширяются возможности доступных вариантов моделирования. Сочетания описания электронной структуры и методов молекулярной динамики позволяет находить ответы на множество практически важных вопросов, касающихся химических и биологических систем значительного размера.

13. Литература для чтения

1. Neumann J. von, U.S., Random ergodic theorems. Bull. Amer. Math. Soc., 1945. 51: p. 660.
2. Froese Fischer, C., General Hartree-Fock program. Computer Physics Communications, 1987. 43(3): p. 355-365.
3. Ермаков, А.И., Квантовая механика и квантовая химия. Москва, Юрайт, 2010. 34.
4. Simões, K.G.a.A., Neither Physics nor Chemistry A History of Quantum Chemistry. 2012: p. 335.
5. Pople, J.A. and G.A. Segal, Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap. The Journal of Chemical Physics, 1965. 43(10): p. S136-S151.
6. Pople, J.A., D.L. Beveridge, and P.A. Dobosh, Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. The Journal of Chemical Physics, 1967. 47(6): p. 2026-2033.
7. Baird, N.C. and M.J.S. Dewar, Ground States of σ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and Its Application to Hydrocarbons. The Journal of Chemical Physics, 1969. 50(3): p. 1262-1274.
8. Dewar, M.J.S. and W. Thiel, Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. Journal of the American Chemical Society, 1977. 99(15): p. 4899-4907.

9. Dewar, M.J.S., et al., Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 1985. 107(13): p. 3902-3909.
10. Stewart, J.J.P., Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, 1989. 10(2): p. 209-220.
11. Stewart, J.J.P., Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *Journal of Computational Chemistry*, 1989. 10(2): p. 221-264.
12. Stewart, J.J.P., Optimization of parameters for semiempirical methods. III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi. *Journal of Computational Chemistry*, 1991. 12(3): p. 320-341.
13. Stewart, J.J.P., Optimization of parameters for semiempirical methods IV: extension of MNDO, AM1, and PM3 to more main group elements. *Journal of Molecular Modeling*, 2004. 10(2): p. 155-164.
14. Stewart, J.J.P., Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, 2007. 13(12): p. 1173-1213.
15. Stewart, J.J.P., Application of the PM6 method to modeling the solid state. *Journal of Molecular Modeling*, 2008. 14(6): p. 499-535.

16. Stewart, J.J.P., Application of the PM6 method to modeling proteins. *Journal of Molecular Modeling*, 2009. 15(7): p. 765-805.
17. Stewart, J.J.P., Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 2013. 19(1): p. 1-32.
18. Chaban, V., Competitive solvation of (bis)(trifluoromethanesulfonyl)imide anion by acetonitrile and water. *Chemical Physics Letters*, 2014. 613: p. 90-94.
19. Andreeva, N.A. and V.V. Chaban, Global minimum search via annealing: Nanoscale gold clusters. *Chemical Physics Letters*, 2015. 622: p. 75-79.
20. Andreeva, N.A. and V.V. Chaban, Electrostatic charge confinement using bulky tetraoctylammonium cation and four anions. *Chemical Physics Letters*, 2016. 649: p. 44-47.
21. Chaban, V.V. and N.A. Andreeva, Solvation of the morpholinium cation in acetonitrile. Effect of an anion. *Journal of Molecular Modeling*, 2016. 22(1): p. 26.
22. Bernard, F.L., et al., Anticorrosion Protection by Amine-Ionic Liquid Mixtures: Experiments and Simulations. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2016. 61(5): p. 1803-1810.