

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 539.192

### ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ С УЧЕТОМ ПАРНОЙ КОРРЕЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

© 1999 г. А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Разработан полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул, учитывающий парную корреляцию электронов, образующих химическую связь. В качестве электронной волновой функции молекул использовано антисимметризованное произведение строго локализованных геминалей. Полученным методом рассчитан ряд тестовых молекул с использованием как стандартной, так и модифицированной параметризации MINDO/3.

В современных *ab initio* методах квантовой химии получение удовлетворительных с точки зрения химии результатов достигается за счет расширения базиса одноэлектронных функций, учета большего числа конфигураций или учета поправок теории возмущений высших порядков. Эти подходы требуют значительных затрат машинного времени, которые к тому же быстро растут с увеличением размера системы (вплоть до  $N^5$ – $N^7$ , где  $N$  – размерность базиса одноэлектронных орбиталей) [1], что ограничивает применимость *ab initio* подходов к реальным системам.

Полуэмпирические методы, использующие приближение самосогласованного поля для пробной волновой функции электронов, достигают химически осмысленных результатов за счет подбора параметров под экспериментально наблюдаемые значения теоретически вычисленных свойств. Однако рост затрат машинного времени от числа базисных функций представляется кубической зависимостью  $N^3$ , поэтому и их применение к системам большого размера может сталкиваться с определенными трудностями. Столь высокие требования к вычислительным ресурсам не позволяют применять методы квантовой химии при массивных расчетах потенциальной энергии молекулярных систем, необходимых, например, в задачах молекулярной динамики химических реакций. Поэтому с практической и методической точек зрения важно развитие квантово-химических методов с зависимостью от размера системы более слабой, чем кубическая. Для построения таких методов следует избегать диагонализации матриц размера  $N \times N$ . В работах [2, 3], например, указанная диагонализация обходится за счет ничем некомпенсированного пренебрежения матричными элементами фокиана между базисными функциями, центрированными на удаленных в пространстве атомах. Однако линейной

зависимости затрат машинного времени от размера системы можно достигнуть введением базиса одноэлектронных функций, определяемых по методу хартри-фоковской процедуры, а именно, при использовании совершенно другой формы вариационной волновой функции электронов. На этом пути возможно создание методов, эффективных с точки зрения затрат машинного времени и одновременно учитывающих корреляцию электронов [4]. Именно данный подход будет использован в настоящей работе.

Другой аспект применимости метода молекулярной динамики или метода Монте-Карло к проблемам химической реакционной способности состоит в том, что для описания химических превращений, имеющих место в больших молекулах, в принципе, нет необходимости в применении квантово-химического (квантово-механического) описания ко всей молекуле, так как собственно химические превращения затрагивают лишь ее малую часть. Это обстоятельство разные авторы пытаются учесть, применяя разноуровневое описание для разных частей молекулы [5, 6]. Реакционный центр при этом описывают точными методами квантовой химии, а оставшуюся часть – методами молекулярной механики [7]. Однако в настоящее время такого рода подходы представляют собой *ad hoc* процедуры, в которых форма и характер взаимодействия частей системы, описываемых квантово-химическими (QM) методами и молекулярно-механическими (MM) методами, не имеет никакого обоснования [8–26]. В действительности такое описание требовало бы явного разделения переменных. Такая процедура, будучи выполненной, обеспечила бы корректный функциональный вид сшивки разнородных описаний разных частей молекулярной системы.

Отделение электронных переменных, контролирующих химическое превращение, от ко-

ординат остальных электронов сталкивается с определенными трудностями. Стандартные квантово-химические процедуры, основанные на приближении МО ЛКАО, предоставляют нам делокализованное описание системы. Канонические МО, делокализованные по всей молекуле, не обладают свойством переносимости, и поэтому описание в терминах МО ЛКАО не может обеспечить корректную сшивку, когда разные связи одного атома принадлежат разным подсистемам. Логичной основой для построения смешанных QM/MM-методов мог бы стать такой квантово-химический метод описания электронной структуры молекул, в котором одноэлектронные состояния хорошо локализованы. В методе, осуществляющем сшивку, волновая функция системы должна строиться из локализованных двухэлектронных связевых волновых функций (геминалей) [27]. Получающиеся в этом методе внутрисвязевые свойства и характеристики межсвязевых взаимодействий имеют наглядный физический смысл и могут быть интерпретированы в виде вкладов, аналогичных тем, которыми оперирует MM-метод.

Полуэмпирический квантово-химический метод может использовать разные типы пробных волновых функций. Конкретный вид волновой функции определяется особенностями класса молекул, на который ориентирован метод, и теми физическими свойствами или явлениями, которые необходимо воспроизвести в его рамках. Так, для описания химических превращений важно уметь описывать разрыв и образование химических связей. Однако пробная волновая функция одноэлектронного приближения, как хорошо известно, имеет неправильный предел при разрыве связей, что особенно наглядно видно на примере молекулы водорода: вне зависимости от расстояния между атомами водорода волновая функция электронов в этом приближении остается неизменной, а веса ионных и ковалентных конфигураций равными, что приводит к физически неправдоподобному описанию системы при больших межатомных расстояниях, т.е. при гомолитическом разрыве  $\sigma$ -связи.

С другой стороны, теория разделенных электронных пар, в которой пробная волновая функция основного состояния  $2n$ -электронной системы строится в виде антисимметризованного произведения  $n$  сильно ортогональных геминалей [28], учитывает внутрисвязевые корреляции электронов, т.е. определяет соотношение ионных и ковалентных вкладов вариационно, что позволяет корректно описывать предел, отвечающий гомолитическому разрыву  $\sigma$ -связей.

Особого внимания заслуживает метод PCILO (perturbation configuration interaction of local orbitals) [29], который основан на использовании тео-

рии возмущений для учета корреляции электронов, но в качестве приближенного основного состояния использует волновую функцию одноэлектронного приближения, построенную из связевых волновых функций, определенных a priori. В свою очередь, связевые волновые функции в этом методе предполагаются локализованными и строятся для каждой связи максимизацией перекрывания гибридных орбиталей (ГО). Такое определение отнюдь не гарантирует того, что полученные ГО будут оптимальными с точки зрения вариационного принципа. Кроме того, большие внутрисвязевые корреляционные поправки учитываются только по теории возмущений, что может вызвать нежелательные проблемы со сходимостью ее рядов. Однако нет необходимости вычислять внутрисвязевые корреляционные эффекты в рамках теории возмущений – они могут быть вычислены вариационно. Для этого необходимо решить квантово-механическую задачу для каждой двухэлектронной связи (пары электронов) в пределах подпространства относящихся к ней базисных одноэлектронных функций. Таким образом мы приходим к теории, которая дает нам наилучшую локальную двухэлектронную волновую функцию (геминаль), представляющую химическую связь.

Такое рассмотрение пар электронов при описании сложной молекулы соответствует интуитивно ясной химической концепции электронных пар, восходящей еще к Льюису. В то же время в рамках данного подхода льюисовские представления оказываются результатом оптимизации полной энергии на определенном классе функций. Как показывают расчеты конкретных молекул, для системы с числом базисных функций  $\sim 100$  вычисление электронной структуры методом PCILO в  $\sim 100$  раз быстрее расчета с применением процедуры ССП [30].

В литературе описаны также и вариационные методы, использующие локализованные орбитали. Эти орбитали локализованы на связях или неподеленных электронных парах и не содержат "хвостов" на остальных атомах молекулы. Такие МО получили название строго локализованных (SLMO) [31]. Для насыщенных органических молекул, чьи канонические МО можно хорошо локализовать стандартными методами [32–36], основанными на варьировании произвольных критериев локализации, SLMO оказывается неплохим приближением к МО, получающимся локализацией канонических делокализованных МО ЛКАО, удовлетворяющих уравнениям Хартри–Фока–Рутана. Существуют две группы методов, позволяющих найти гибридные орбитали. Первая группа основана на a posteriori процедурах, использующих решение уравнений Хартри–Фока–Рутана. Во второй группе методов гибридный базисный набор определяется без предварительного реше-

ния одноэлектронной проблемы. По вполне понятным причинам вторая группа более предпочтительна. Преобразование от атомного базиса к гибриднему неоднозначно, и существуют различные критерии его выполнения, основанные как на чисто геометрических факторах [37] (когда пытаются расположить ГО по направлению к атому, с которым образуется химическая связь), так и на максимизации перекрытия ГО, принадлежащих разным атомам, но относящихся к одной и той же связи [38]. Подобные преобразования дают близкие результаты. В то же время эти подходы не являются вполне обоснованными, и было бы более логично определять ГО вариационно вместе с другими параметрами электронной волновой функции.

Близкий к описанному выше подход использован в работе [39] и реализован на *ab initio* уровне. Это приближение получило название по типу волновой функции антисимметризованного произведения строго локализованных геминалей (antisymmetrized product of strictly localized orbitals – APSLG). В работе [40] было показано, что волновая функция приближения APSLG может служить формальной основой для разделения электронных переменных в комбинированных QM/MM-методах. Приближение APSLG близко к другим парным теориям, в частности к обобщенному методу валентных связей и его разновидностям – с использованием полного активного пространства [41] и с предпочтительным спариванием [42]. Отличие состоит в способе определения базисных функций при конструировании связевой функции. Так, в отличие от метода валентных связей в методе APSLG веса ионных и ковалентных вкладов определяются для каждой геминиальной вариацией функционала энергии.

*Ab initio* подход [39], использующий функцию APSLG, был протестирован лишь на небольшом количестве простейших молекулярных систем. Полученные результаты не позволяют сделать однозначного вывода о применимости этого приближения к расчету больших молекулярных систем, так как уже в случае молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  электронная энергия в приближении APSLG оказывается заметно выше, чем в методе ССП при использовании идентичных базисов [43]. Расчет потенциальной кривой для диссоциации одной C–H-связи в молекуле метана показал, что при длине связи C–H, близкой к равновесной, приближение APSLG дает энергию более низкую, чем обобщенный метод валентных связей, а на диссоциационном пределе по не вполне понятной причине наблюдается обратное соотношение. В дополнение к указанным неопределенностям, неэмпирическая реализация метода APSLG потребовала введения биортогональных волновых функций и замены вариационного метода определения коэффициентов геминалей на метод моментов, что дополнительно

затрудняет интерпретацию отдельных составляющих энергии. Мы предприняли исследование возможности полуэмпирической реализации квантово-химического метода, использующего пробную функцию приближения APSLG.

Для полуэмпирической параметризации метода APSLG в качестве стартовой мы использовали хорошо известную параметризацию MINDO/3 [44], которая удовлетворительно воспроизводит энергетические характеристики и геометрические параметры органических соединений применительно к пробной волновой функции электронов в приближении Хартри–Фока. Кроме того, как было отмечено в [45], одноцентровые параметры метода MINDO/3 близки к оценкам, получаемым как из спектров свободных атомов и ионов [46], так и в рамках теории эффективного гамильтониана валентной оболочки [47]. Это позволяет сделать вывод о том, что особенности пробной волновой функции приближения ССП находят отражение в двухцентровых параметрах метода MINDO/3, тогда как одноцентровые параметры метода MINDO/3 достаточно универсальны и не чувствительны к деталям пробной волновой функции электронов. Используя параметризацию интегралов по слэтеровским АО, применяемую в методе MINDO/3, и вид волновой функции метода APSLG, мы построим функционал энергии, вариация которого дает оценку параметров волновой функции системы и ее электронной (и полной) энергии.

## ТЕОРИЯ

Рассмотрим выражение для полной электронной энергии (функционала энергии) в приближении APSLG–MINDO/3. Гамильтониан молекулярной системы можно представить в виде суммы одно- и двухцентровых вкладов:

$$H = \sum_A H_A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} H_{AB}. \quad (1)$$

В качестве одноэлектронных базисных функций для построения геминалей метода APSLG–MINDO/3 выберем гибридные орбитали (ГО). На каждом атоме будем строить ГО с помощью ортогонального преобразования исходного набора АО. При этом оптимальные ГО определяются вариационно – из условия минимума функционала энергии. Таким образом, для каждого тяжелого (не водородного) атома необходимо определить шесть независимых углов, определяющих матрицу  $h \in \text{SO}(4)$  – ортогонального преобразования в четырехмерном пространстве (преобразование атомного базиса из одной *s*- и трех *p*-орбиталей к базису ГО). Обозначим ГО, относящиеся к *m*-й химической связи как  $r_m$  и  $l_m$  (правая и левая ГО, относящиеся к связи *m*). Тогда выражение для них

$$r_{m\sigma} = \sum_i h_{mi}^r a_{i\sigma}, \quad (2)$$

$$l_{m\sigma} = \sum_i h_{mi}^l a_{i\sigma}. \quad (3)$$

Молекулярные интегралы известны в приближении MINDO/3 в базе валентных *s*- и *p*-функций. Поскольку геминили выражены через ГО, то и интегралы должны быть преобразованы к этому базису. Разлагая ГО по атомному базису, мы получаем молекулярные интегралы в базе ГО в виде линейной комбинации стандартных интегралов метода MINDO/3. Выпишем выражения для всех интегралов, используя матрицу ГО *h*.

Пусть *t* – произвольная ГО (*r* или *l*). Параметр  $U_m^t$ , представляющий притяжение электрона на ГО  $t_m$  к своему остову можно выразить как

$$U_m^t = \sum_i h_{mi}^{t2} U_i, \quad (4)$$

где индекс *i* нумерует *s*- и *p*-АО, принадлежащие данному тяжелому атому. Притяжение электрона к другим остовам и отталкивание электронов на орбиталях разных атомов не зависят от орбитального (азимутального) квантового числа *l*, т.е. одинаковы для *s*- и *p*-АО, и поэтому для любых ГО выражаются через кулоновский двухцентровый интеграл  $\gamma_{AB}$  и заряды остовов  $Z_B$ , как и в методе SCF-MINDO/3. Из интегралов, характеризующих отталкивание двух электронов на одном атоме, для оценки энергии с волновой функцией приближения AFSLG требуются лишь некоторые. Выразим их через соответствующие интегралы в базе АО:

$$(mm|mm) = \sum_i h_{mi}^{t4} (ii|ii) + \quad (5)$$

$$+ 2 \sum_{i < j} h_{mi}^{t2} h_{mj}^{t2} [(ii|jj) + 2(ij|ij)],$$

$$(m_1 m_1 | m_2 m_2) = \sum_i h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 i}^{t2} (ii|ii) + \quad (6)$$

$$+ \sum_{i < j} [h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 j}^{t2} + h_{m_1 j}^{t2} h_{m_2 i}^{t2}] (ii|jj) +$$

$$+ 4 \sum_{i < j} h_{m_1 i}^t h_{m_1 j}^t h_{m_2 i}^t h_{m_2 j}^t (ij|ij),$$

$$(m_1 m_2 | m_2 m_1) = \sum_i h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 i}^{t2} (ii|ii) + \quad (7)$$

$$+ 2 \sum_{i < j} h_{m_1 i}^t h_{m_1 j}^t h_{m_2 i}^t h_{m_2 j}^t (ii|jj) +$$

$$+ \sum_{i < j} [2 h_{m_1 i}^t h_{m_1 j}^t h_{m_2 i}^t h_{m_2 j}^t + h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 j}^{t2} + h_{m_1 j}^{t2} h_{m_2 i}^{t2}] (ij|ij).$$

Суммирование по *i, j* распространяется на *s*- и *p*-орбитали одного атома. Резонансный интеграл, отвечающий перескоку электрона с правой ГО на левую (или наоборот), выражается через резонансные интегралы в базе АО как

$$\beta_m^{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} h_{mi}^r h_{mj}^l \beta_{ij}^{AB}. \quad (8)$$

Для вычисления электронной энергии используем формализм вторичного квантования. Будем считать, что операторы рождения электронов на правых и левых ГО подчиняются обычным соотношениям антикоммутиации для ортогональных орбиталей. Гамильтониан в терминах таких операторов выражается стандартным образом. Одноцентровые вклады имеют вид

$$H_A = \sum_{m \in A} \left( U_m^t - \sum_B \gamma_{AB} Z_B \right) \hat{n}_m^t + \quad (9)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} (m_1 m_2 | m_3 m_4) t_{m_1 \sigma}^+ t_{m_3 \tau}^+ t_{m_4 \tau} t_{m_2 \sigma},$$

а двухцентровые:

$$H_{AB} = - \sum_{m_1 m_2 \sigma} \beta_{m_1 m_2} (t_{m_1 \sigma}^+ t_{m_2 \sigma}^+ + \text{h.c.}) + \quad (10)$$

$$+ \gamma_{AB} \sum_{m_1 m_2} \hat{n}_{m_1}^t \hat{n}_{m_2}^t,$$

где h. c. означает эрмитово сопряжение, а операторы чисел заполнения на ГО имеют стандартный вид:

$$\hat{n}_m^t = \sum_{\sigma} t_{m\sigma}^+ t_{m\sigma}. \quad (11)$$

Волновая функция системы метода AFSLG имеет вид

$$|\Phi\rangle = \prod_m g_m^+ |0\rangle, \quad (12)$$

где  $m$ -я геминаль, т.е. двухэлектронная функция  $m$ -й связи, выражается через операторы рождения электронов на правых и левых спин-орбиталях соответствующих связей:

$$g_m^+ = u_m r_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + v_m l_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + w_m (r_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + l_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+). \quad (13)$$

Условие нормировки имеет вид

$$\langle 0 | g_m g_m^+ | 0 \rangle = u_m^2 + v_m^2 + 2w_m^2 = 1. \quad (14)$$

Такая функция описывает синглетное состояние пары электронов. Коэффициенты  $u_m$  и  $v_m$  представляют собой амплитуды ионных вкладов в волновую функцию связи  $m$ , а величина  $w_m$  пропорциональна амплитуде ковалентного (гомополярного) вклада, когда каждый электрон связи находится у своего атома. При использовании симметричных ГО последний вклад совпадает с волновой функцией Гайтлера–Лондона. Если все вклады положить одинаковыми, то полученная функция будет совпадать с функцией ограниченного по спину приближения Хартри–Фока, построенной из ГО  $r_m$  и  $l_m$ . Общий формализм позволяет рассматривать неподеленные электронные пары как отдельные связи, однако среди различных вкладов в геминаль ненулевым остается лишь один из ионных вкладов. Для определенности можно принять для геминали, отвечающей неподеленной электронной паре, коэффициент  $u_m$  равным единице (с учетом условия нормировки), а остальные коэффициенты положить равными нулю. Теперь, когда мы знаем выражения для гамильтониана и волновой функции, можно вычислить электронную энергию в приближении APSLG-MINDO/3:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (15)$$

или через нормированные геминали:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle, \quad (16)$$

где  $|\Phi\rangle$  определена выражением (11).

Сначала рассмотрим вклады в энергию от одноатомных слагаемых  $\langle \Phi | H_A | \Phi \rangle$ . Вклад от операторов чисел заполнения ГО

$$\langle \Phi | \hat{n}_m^r | \Phi \rangle = \sum_{\sigma} \langle \Phi | r_{m\sigma}^+ r_{m\sigma} | \Phi \rangle, \quad (17)$$

$$\langle \Phi | \hat{n}_m^l | \Phi \rangle = \sum_{\sigma} \langle \Phi | l_{m\sigma}^+ l_{m\sigma} | \Phi \rangle, \quad (18)$$

имеет вид

$$E_1 = \sum_{\sigma} \sum_A \sum_m \left( U_m^r - \sum_B \gamma_{AB} Z_B \right) P_m^{r\sigma}, \quad (19)$$

где

$$P_m^{r\sigma} = \langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ r_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle \quad (20)$$

и

$$P_m^{l\sigma} = \langle 0 | g_m l_{m\sigma}^+ l_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle. \quad (21)$$

Выражение для  $P_m^{r\sigma}$  через коэффициенты разложения геминали имеет вид

$$P_m^{r\sigma} = \langle 0 | (u_m r_{m-\sigma} + w_m l_{m-\sigma}) \cdot (u_m r_{m-\sigma}^+ + w_m l_{m-\sigma}^+) | 0 \rangle = u_m^2 + w_m^2, \quad (22)$$

а для  $P_m^{l\sigma}$ :

$$P_m^{l\sigma} = v_m^2 + w_m^2. \quad (23)$$

Очевидно, эти соотношения не зависят от  $\sigma$ . Поэтому

$$E_1 = 2 \sum_A \sum_m \left( U_m^r - \sum_B \gamma_{AB} Z_B \right) P_m^r. \quad (24)$$

Вклад в энергию от кулоновского отталкивания электронов, локализованных на одном атоме, имеет вид (будем считать, что орбитали локализованы на правом конце связи)

$$\begin{aligned} \langle \Phi | r_{m_1\sigma}^+ r_{m_2\tau}^+ r_{m_3\tau} r_{m_4\sigma} | \Phi \rangle = \\ = \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_3 m_4} \delta_{m_1 m_3} (1 - \delta_{\sigma\tau}) R_{m_1}^r + [\delta_{m_1 m_4} \delta_{m_2 m_3} \times \\ \times (1 - \delta_{m_1 m_2}) - \delta_{m_1 m_3} \delta_{m_2 m_4} (1 - \delta_{m_1 m_2}) \delta_{\sigma\tau}] P_{m_1}^r P_{m_2}^r, \end{aligned} \quad (25)$$

где отталкивание электронов на одной ГО может быть представлено следующим образом:

$$R_m^r = \langle 0 | g_m r_{m\beta}^+ r_{m\alpha}^+ r_{m\alpha} r_{m\beta} g_m^+ | 0 \rangle = u_m^2 \quad (26)$$

для правой ГО и

$$R_m^l = \langle 0 | g_m l_{m\beta}^+ l_{m\alpha}^+ l_{m\alpha} l_{m\beta} g_m^+ | 0 \rangle = v_m^2 \quad (27)$$

для левой ГО. Таким образом, суммарный вклад в энергию от электронного отталкивания на одном атоме принимает вид

$$\begin{aligned} E_{\text{coul}} = \sum_A \left[ \sum_{L \in A} (mm | mm) R_m^r + \right. \\ \left. + 2 \sum_{m_1 < m_2} (2(m_1 m_1 | m_2 m_2) - (m_1 m_2 | m_2 m_1)) P_{m_1}^r P_{m_2}^r \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Вклад в энергию от резонансного члена в гамильтониане пропорционален порядку связи между ГО  $m$ -й геминали:

$$Q_m^{\sigma} = \langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ l_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle = (u_m + v_m) w_m. \quad (29)$$

(перескока электронов между ГО, относящимися к одной связи, но разным атомам) равен

$$E_{\text{res}} = -4 \sum_{A < B} \sum_{m \in A, B} \beta_m^{AB} Q_m. \quad (30)$$

Вклад кулоновского взаимодействия электронов на разных атомах (двухцентрового) в полную энергию получается с использованием выражений для двухцентровых средних

$$\langle \Phi | \hat{n}_{m_1}^r \hat{n}_{m_2}^l | \Phi \rangle = \sum_{\sigma\tau} \langle \Phi | r_{m_1\sigma}^+ l_{m_2\tau}^+ l_{m_2\tau} r_{m_1\sigma} | \Phi \rangle. \quad (31)$$

$$\langle \Phi | r_{m_1\sigma}^+ l_{m_2\tau}^+ l_{m_2\tau} r_{m_1\sigma} | \Phi \rangle = \delta_{m_1 m_2} (1 - \delta_{\sigma\tau}) \times \\ \times \langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ l_{m-\sigma}^+ l_{m-\sigma} r_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle + (1 - \delta_{m_1 m_2}) P_{m_1}' P_{m_2}', \quad (32)$$

$$\langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ l_{m-\sigma}^+ l_{m-\sigma} r_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle = w_m^2. \quad (33)$$

и может быть записан следующим образом:

$$E_2 = 2 \sum_{A < B} \gamma_{AB} \left[ 2 \sum_{m_1 \neq m_2} P_{m_1}' P_{m_2}' + \sum_{m \in A, B} w_m^2 \right]. \quad (34)$$

Полная электронная энергия имеет, таким образом, вид суммы четырех вкладов:

$$E = E_1 + E_{\text{coul}} + E_{\text{res}} + E_2. \quad (35)$$

Электронная энергия системы является функцией  $6L$  углов ( $L$  – число тяжелых атомов в молекуле), определяющих матрицы перехода от базиса АО к базису ГО  $h$ , и  $3M$  коэффициентов разложения геминалей ( $M$  – количество связей), из которых вследствие условий нормировки независимыми оказываются лишь  $2M$  параметров. Оптимальную волновую функцию системы определяем, варьируя как коэффициенты ГО ( $h_{mi}^l$ ) для тяжелых атомов, так и коэффициенты ( $u_m$ ,  $v_m$  и  $w_m$ ) геминалей. Каждая итерация включает последовательную оптимизацию коэффициентов ГО и коэффициентов геминалей. Для заданного набора коэффициентов разложения геминалей ( $u_m$ ,  $v_m$  и  $w_m$ ) оптимизируются углы, определяющие матрицы  $h_{mi}^l$ , а затем для фиксированных коэффициентов ГО определяются коэффициенты разложения геминалей. Чередующиеся оптимизации по углам и коэффициентам  $u$ ,  $v$  и  $w$  взаимно согласуются, и сходимость достигается одновременно по всем независимым переменным. Для каждого тяжелого атома проводится градиентная минимизация функции шести переменных, а для каждой связи (нетривиальной геминиали) произво-

дационала энергии системы по параметрам волновой функции растет линейно с увеличением размера молекулярной системы. Такое свойство метода обусловлено отсутствием в нем диагонализаций матриц порядка  $N$ , где  $N$  – число базисных функций. Это позволяет надеяться на то, что методом APSLG-MINDO/3 можно будет рассчитывать системы большого размера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Приведенная выше схема определения оптимальной вариационной волновой функции в приближении APSLG была реализована в виде программы, позволяющей рассчитывать органические молекулы. Используя численные значения параметров метода MINDO/3, мы рассчитали полученным методом простейшие тестовые молекулы. Проверка адекватности программы предложенному алгоритму была осуществлена на молекулах, для которых можно получить аналитическое решение в рамках схемы APSLG-MINDO/3. В качестве таких простейших молекул были взяты водород ( $H_2$ ), метан и этан в заслоненной и заторможенной конфигурациях. При расчетах метана и этана мы предположили  $sp^3$ -гибридизацию для ГО атомов C. Совпадение результатов, полученных аналитически и численно, позволяет утверждать, что программно реализованный алгоритм соответствует приведенным выше формулам.

Для оценки качества волновой функции APSLG были проведены расчеты методом APSLG-MINDO/3 с исходными численными значениями параметров MINDO/3. Результаты расчета приведены в табл. 1. Получающиеся электронные энергии и соответственно теплоты образования можно сравнить с результатами расчета исходным методом SCF-MINDO/3. Сравнение электронных энергий позволяет определить относительную важность делокализации и корреляции электронов для энергии системы. Для молекулы водорода функция приближения APSLG представляет собой функцию полного конфигурационного взаимодействия в базисе двух  $s$ -АО. Поэтому энергия молекулы водорода ниже в случае функции APSLG, чем для функции SCF с той же параметризацией.

Для более сложных молекул, как и в неэмпирическом варианте метода APSLG, возможны отклонения электронной энергии APSLG в разные стороны от расчета в одноэлектронном приближении, причем оказывается, что для описания молекул, содержащих неподеленные электронные пары, учет внутрисвязевой корреляции методом

Таблица 1. Теплоты образования ( $\Delta_f H$ , ккал/моль) тестовых молекул, полученные экспериментально [49] и рассчитанные методами I–III

Молекула	[49]	I	II	III	$\delta$
H <sub>2</sub>	0.0	-1.394	0.936	0.000	0.000
CH <sub>4</sub>	-17.8	-5.645	-6.160	-9.116	8.684
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20.04	-7.235	-17.082	-19.405	0.635
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25.00	-4.444	-24.750	-25.303	-0.303
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-30.00	0.013	-29.194	-29.415	0.585
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-32.00	6.758	-22.045	-22.827	9.173
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-35.09	2.914	-35.515	-35.146	-0.056
<i>нео</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-40.15	27.221	-9.886	-11.074	29.076
Циклопропан	12.7	41.088	9.636	16.765	4.065
Циклобутан	6.8	42.037	3.672	9.140	2.340
Циклопентан	-18.3	14.378	-20.052	-20.077	-1.777
Циклогексан	-29.49	23.705	-30.767	-28.042	1.448
NH <sub>3</sub>	-11.0	-19.013	-8.615	-8.495	2.505
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-5.5	4.968	-1.773	-2.200	3.300
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-11.3	3.325	-12.867	-12.679	-1.379
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	-16.8	6.845	-18.315	-17.714	-0.914
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	-20.0	8.767	-15.505	-15.528	4.472
<i>трет</i> -BuNH <sub>2</sub>	-28.9	26.075	-7.422	-6.842	22.058
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-4.4	36.588	7.505	9.692	14.092
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-5.7	71.226	26.436	27.002	32.702
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	22.8	2.179	14.440	14.635	-8.165
CH <sub>3</sub> NHNH <sub>2</sub>	22.6	24.846	19.860	19.748	-2.852
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	20.1	57.057	32.983	34.383	14.283
CH <sub>3</sub> NHNHCH <sub>3</sub>	22.0	50.600	24.650	27.907	5.907
H <sub>2</sub> O	-57.8	-60.447	-53.521	-55.637	2.163
CH <sub>3</sub> OH	-48.16	-32.918	-44.777	-48.154	0.006
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-56.21	-35.388	-61.806	-60.174	-3.964
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-60.98	-32.100	-67.517	-65.396	-4.416
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-65.19	-32.638	-66.194	-65.651	-0.461
<i>трет</i> -BuOH	-74.7	-22.153	-62.618	-63.123	11.577
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	-60.3	2.327	-37.485	-34.060	26.240
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-32.5	-36.699	-24.887	-31.947	0.553

Обозначения. I – расчет методом APSLG-MINDO/3 со стандартной параметризацией MINDO/3, II – SCF-MINDO/3, III – APSLG-MINDO/3 с параметрами  $\beta_{AB}$ , приведенными в табл. 2,  $\delta$  – разность величин, рассчитанных по методу III и полученных экспериментально [49].

APSLG важнее учета делокализации при расчете энергии, т.е. проигрыш в энергии за счет ограничения в вариации ГО по сравнению с методом SCF-MINDO/3 оказывается меньше, чем выигрыш за счет лучшего описания корреляций электронов на связях. В то же время, при описании соедине-

ний, содержащих связи между тяжелыми атомами, важнее оказывается делокализационный вклад в электронную энергию. Примечательно, что несмотря на определенные расхождения результаты расчетов двумя методами оказываются относительно близкими. Однако сопоставление резуль-

татов расчета с экспериментом показывает, что точность расчета методом APSLG-MINDO/3 с параметризацией метода MINDO/3 недостаточна даже для простейших органических соединений. Необходима модификация параметров системы для метода APSLG. Для этого существуют и физические обоснования.

Действительно, вид вариационной волновой функции, лежащий в основе метода SCF-MINDO/3, сам по себе не учитывает корреляцию электронов. Однако при параметризации любого полуэмпирического метода под экспериментальные данные влияние электронных корреляций включено в параметры метода. Например, в молекуле водорода при фиксированных параметрах потенциальная яма, полученная методом Хартри-Фока, будет глубже, чем на самом деле и чем при использовании вариационной функции, учитывающей корреляцию явно. В методе MINDO/3 это отклонение от эксперимента скомпенсировано изменением параметра  $\beta_{AB}$  и введением специального функционального вида для отталкивания остовов с последующей параметризацией. При этом, естественно, волновая функция электронов в диссоциационном пределе оказывается неправильной. Поскольку в методе APSLG-MINDO/3 корреляция электронов внутри связей (пар) учитывается явно, что позволяет иметь правильный предел при диссоциации, параметры  $\beta_{AB}$  должны отличаться от одноименных в методе SCF-MINDO/3.

Для подбора резонансных параметров мы рассчитали электронную структуру ряда тестовых соединений, содержащих атомы водорода, углерода, азота и кислорода. Тестовый набор молекул был взят из работ, посвященных параметризации полуэмпирических методов MNDO [48], AM1 [49] и PM3 [50]. Из этих же работ были взяты экспериментальные данные по теплотам образования тестовых молекул. Полученные параметры  $\beta_{AB}$  метода APSLG-MINDO/3 в сравнении с аналогичными величинами метода MINDO/3 приведены в табл. 2. Близость параметров двух методов, использующих принципиально различные пробные волновые функции электронов, свидетельствует об определенной внутренней самосогласованности параметризации MINDO/3 (см. выше). В табл. 1 приведены также рассчитанные методом APSLG-MINDO/3 теплоты образования органических соединений в сравнении с данными эксперимента и теплотами, рассчитанными методом MINDO/3. Полученные данные удобно обрабатывать, рассматривая ряды гомологов. В этих рядах должна соблюдаться аддитивность полных энергий.

В табл. 3 приведены результаты расчета методами APSLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3. Анализ приведенных данных показывает, что для нормальных углеводородов метод APSLG-MINDO/3 более точно передает свойство аддитивности пол-

Таблица 2. Параметры  $\beta_{AB}$  методов APSLG-MINDO/3 (I) и SCF-MINDO/3 (II), эВ

A	B	I	II
H	H	0.243007	0.244770
H	C	0.316049	0.315011
H	N	0.356416	0.360776
H	O	0.414559	0.417759
C	C	0.428097	0.419907
C	N	0.426086	0.410886
C	O	0.486514	0.464514
N	N	0.379342	0.377342
O	O	0.659407	0.659407

Таблица 3. Полные энергии ( $-E$ , ккал/моль) и их разности ( $-\Delta$ ) в рядах гомологов простейших молекул, рассчитанные методами SCF-MINDO/3 (I) и в приближении APSLG-MINDO/3 с параметрами  $\beta_{AB}$ , приведенными в табл. 2 (II)

Молекула	$-E_I$	$-\Delta_I$	$-E_{II}$	$-\Delta_{II}$
CH <sub>4</sub>	4295.339		4298.295	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7914.293	3618.954	7916.616	3618.321
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11529.993	3615.700	11530.546	3613.930
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	15142.469	3612.476	15143.532	3612.986
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18756.821	3614.352	18756.452	3612.920
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	22370.273	3613.452	22369.416	3612.964
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	25983.552	3613.279	25982.176	3612.760
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10814.460		10807.330	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	14428.455	3613.995	14422.987	3615.657
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	18060.210	3631.755	18060.236	3637.249
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	21678.957	3618.747	21676.232	3615.996
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	25292.922	3613.965	25290.861	3614.629
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	28902.470	3609.548	28899.476	3608.615
NH <sub>3</sub>	5468.911		5468.791	
MeNH <sub>2</sub>	9070.102	3601.191	9070.528	3601.737
EtNH <sub>2</sub>	12689.227	3619.125	12689.039	3618.511
PrNH <sub>2</sub>	16302.706	3613.479	16302.105	3613.066
BuNH <sub>2</sub>	19916.060	3613.354	19914.942	3612.837

ной энергии, чем основанный на одноэлектронном приближении метод SCF-MINDO/3. Для циклических углеводородов (особенно для первых членов ряда) аддитивность не наблюдается, так как разные циклы имеют разные энергии напряжения. Для неразветвленных аминов разность полных энергий метода APSLG-MINDO/3 быстро сходится



к значению  $-3612.9$  ккал/моль, характерному для нормальных углеводов, что свидетельствует о нечувствительности крайней метильной группы к аминогруппе на другом конце цепи. Полученная аддитивность, т.е. линейная зависимость свойств от размера системы, позволяет утверждать, что полуэмпирический метод, основанный на приближении APSLG, может служить, в свою очередь, естественной основой для развития всех аддитивных схем, включая метод молекулярной механики. Сравнение отличий от эксперимента из двух расчетных методов (см. табл. 1) показывает, что у методов APSLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3 примерно одинаковый уровень точности при описании теплоты образования органических соединений. Наибольшие отклонения результатов расчета теплоты образования от эксперимента в методе MINDO/3 наблюдаются для разветвленных соединений. Учет внутрисвязевых корреляций в приближении APSLG-MINDO/3 сам по себе не позволяет исправить этот недостаток метода MINDO/3 (и/или его параметризации). Однако для приближения APSLG-MINDO/3 возможен естественный способ улучшения описания теплот образования разветвленных органических соединений путем учета резонансных вкладов в энергию для пар химически не связанных атомов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже было отмечено, квантовая химия в настоящее время сталкивается с двумя важными проблемами: создания квантово-химического метода с линейным по  $N$  (где  $N$  – размер системы) ростом требований к вычислительным ресурсам и построения комбинированных QM/MM-методов описания больших молекулярных систем, в которых одна (химически активная) часть описывалась бы QM-методом, а остальные (инертные) части системы описывались при помощи метода MM. Две эти проблемы обычно рассматривают изолированно, хотя на самом деле между ними существует глубокая внутренняя связь, так как они обе в конечном итоге сводятся к проблеме разделения электронных переменных. Стандартный способ разделения электронных переменных, принятый в квантовой химии, состоит в применении однодетерминантного приближения (приближения SSP, приближения Хартри–Фока) для волновой функции основного состояния электронов. Этот способ с самого начала отсекает возможные пути решения заявленных проблем. Во-первых, с чисто вычислительной точки зрения, требования процедуры SSP к ресурсам возрастают как  $N^3$ , а потому она не может служить основой для построения линейных по  $N$  методов. С другой стороны, получающиеся в результате применения SSP-процедуры канонические МО ЛКАО делокализованы по всей молекуле, что не позволяет строить на их основе

приближения, трактующие разные части молекулы разными способами. Кроме того, приближение SSP само по себе требует дополнительного учета корреляции электронов при применении его к химическим процессам.

В этой связи а priori не ясно, какой путь окажется предпочтительным: сначала возможно полностью учесть одноэлектронные переносы (резонанс) между различными АО, что приведет к делокализации одноэлектронных состояний и некорректному описанию гомолитического разрыва  $\sigma$ -связей, или же более перспективно на первом этапе учесть парные корреляции электронов хотя бы внутри связей, чем обеспечить правильное с химической точки зрения поведение при гомолитическом разрыве, а затем уже учесть одноэлектронные переносы в качестве поправок. Во всяком случае второй способ оставляет открытой перспективу как для линейности по  $N$ , так и для разделения электронных переменных, согласованного с геометрической и химической структурой молекулы. Кроме правильного предела при диссоциации приближение APSLG-MINDO/3 имеет ряд вычислительных преимуществ перед обычным методом MINDO/3. Так, в методе APSLG-MINDO/3 получаются чуть более точные значения энергии. Возможно описание системы с использованием понятия “гибридизация” и вариационным определением оптимальных ГО. В рамках настоящего подхода возможно непосредственно определить такие характеристики связей, как степени ковалентности и ионности связей и полярность связи. Так, для любой геминиальной связи мы можем положить

$$g_m^+ = \frac{I_m}{\sqrt{2}} [(1 + \lambda_m)^{1/2} r_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+ + (1 - \lambda_m)^{1/2} I_{m\alpha}^+ I_{m\beta}^+] + \frac{C_m}{\sqrt{2}} [r_{m\alpha}^+ I_{m\beta}^+ + I_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+], \quad (36)$$

где  $I_m$  – ионный вклад в геминиаль,  $C_m$  – доля ковалентности связи, а  $\lambda_m$  – мера полярности связи. Полученные характеристики связей позволяют определить заряды на атомах. Так, для каждой пары электронов можно определить электронную плотность, относящуюся к правому и левому атомам соответственно

$$[C_m^2 + I_m^2(1 + \lambda_m)]/2 \text{ и } [C_m^2 + I_m^2(1 - \lambda_m)]/2. \quad (37)$$

Для каждого атома мы суммируем вклады от всех связей, включая неподеленные электронные пары, которые он образует. При этом мы получаем электронную плотность на атоме, из которой определяем значение заряда на атоме. В табл. 4 представлены степени ионности и ковалентности и полярности связей, а также заряды на различных атомах в некоторых простейших органических соединениях. Как видно, для всех соединений

ковалентный вклад преобладает над ионным. Даже сильные изменения в полярности связей мало влияют на соотношение ионного и ковалентного вкладов в химическую связь. Значения полярностей связей, в свою очередь, качественно соответствуют обычным представлениям об электроотрицательностях различных атомов. Заряды на атомах могут быть сопоставлены с зарядовыми распределениями, которые получаются в других методах. Метод APSLG-MINDO/3 предсказывает смещение электронной плотности в метане от атома водорода к атому углерода, в то время как SCF-MINDO/3 предсказывает обратное смещение в противоречии с общепринятыми представлениями. Необходимо отметить, что связь C-N оказывается практически неполярной. Параметры связи C-H в метане и связи N-H в аммиаке оказываются весьма сходными (см. табл. 2). Для метана и этана коэффициенты разложения геминалей близки к чисто хартри-фоковской картине, когда различные ионные и ковалентные вклады входят в волновую функцию связи с равными весами, что указывает на не очень сильные внутрисвязевые корреляции в малополярных углеводородах. Для более полярных соединений, например фтороводорода или метилфторида, учет корреляций значительно влияет на волновую функцию основного состояния молекулы.

Важной особенностью предложенного метода является определение степени гибридизации для каждой ГО на основе вариационного принципа. Рассмотрим форму гибридных орбиталей для некоторых простейших молекул. Молекула метана, как и следовало ожидать, и при вариационном определении сохраняет  $sp^3$ -гибридизацию. В молекуле фтороводорода гибридная орбиталь связи F-H является практически чистой  $p$ -орбиталью (более точно гибридизация этой орбитали может быть представлена как  $sp^{39,2}$ , что свидетельствует о крайней неравномерности шкалы гибридизации). Соответственно, ГО неподеленных электронных пар образуют две чистые  $p$ -функции, и остается одна практически чистая  $s$ -функция. Необходимо отметить, что смешивание ГО неподеленных электронных пар не должно приводить к изменению электронной энергии и определяется фактически заданием начальных условий при оптимизации.

Несмотря на то, что коэффициенты разложения геминалей в молекулах аммиака и метана достаточно близки, наличие неподеленной электронной пары в молекуле аммиака приводит к существенным отклонениям ГО от  $sp^3$ -формы. Как и в молекуле фтороводорода, повышается  $p$ -характер для ГО, участвующих в химических связях, в то время как неподеленная электронная пара имеет в большей степени  $s$ -характер. Анализ матрицы преобразования от базиса АО к базису ГО приводит к

Таблица 4. Заряды ( $Z_i$ ), степень ионности ( $I^2$ ) ковалентности ( $C^2$ ) химических связей А-В и их полярность ( $\lambda$ ) по данным расчета

Молекула	А-В	$I^2$	$C^2$	$\lambda$	$Z_A$	$Z_B$
H <sub>2</sub>	H-H	0.437	0.563	0	0	0
CH <sub>4</sub>	C-H	0.414	0.586	-0.158	-0.260	0.065
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C-C	0.404	0.596	0	-0.147	-0.147
	C-H	0.413	0.587	-0.199	-0.147	0.049
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N-N	0.360	0.640	0	-0.126	-0.126
	N-H	0.418	0.582	-0.139	-0.126	0.063
NH <sub>3</sub>	N-H	0.421	0.579	-0.170	-0.216	0.072
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	C-N	0.389	0.611	0.040	-0.161	-0.152
	C-H	0.411	0.589	-0.143	-0.161	0.059
	N-H	0.420	0.580	-0.161	-0.152	0.068
HF	H-F	0.451	0.549	0.687	0.345	-0.345
CH <sub>3</sub> F	C-H	0.414	0.586	-0.150	0.024	0.062
	C-F	0.381	0.619	0.551	0.024	-0.210
H <sub>2</sub> O	O-H	0.464	0.536	-0.526	-0.488	0.244

$sp^{6,26}$ -гибридизации для связей N-H и  $sp^{0,70}$ -гибридизации для неподеленной электронной пары. Заметим, что в рамках предложенного метода форма неподеленных электронных пар определяется однозначно на основе вариационного принципа.

ГО в молекуле этана слегка отличаются от  $sp^3$ -формы с преобладанием  $p$ -характера для связи C-H. Так, C-C-связь имеет  $sp^{2,70}$ -гибридизацию, а связи C-H имеют  $sp^{3,10}$ -гибридизацию. В молекуле циклопропана ГО связи C-C имеют  $sp^{3,38}$ -гибридизацию, а гибридные орбитали связи C-H —  $sp^{2,68}$ -гибридизацию. Направления максимальной плотности для ГО связей C-C не совпадают с направлениями самих связей. В молекуле метилфторида связь C-F проявляет существенно ковалентный характер и менее полярна, чем связь H-F в молекуле фтороводорода. Свойства C-H-связи оказываются мало чувствительны к наличию заместителя у атома углерода и примерно одинаковы для метана, этана и фтористого метила. Основные отличия в связях C-H в молекулах этана и метилфторида связаны с различной гибридизацией орбиталей. В молекуле метилфторида доля  $p$ -функции углерода в C-H-связи существенно понижена по сравнению с чистой  $sp^3$ -гибридизацией. Примечательно, что вид ГО атома фтора в молекуле метилфторида практически такой же, как и в молекуле фтороводорода. Проведенное рассмотрение позволяет утверждать, что в рамках использованных приближений к волновой функции системы и модельного гамильтониана, индуктивный

эффект связан не с изменением полярности связей, а с изменением формы ГО, т.е. относительных вкладов *s*- и *p*-орбиталей в химическую связь.

Таким образом, предложен полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул, использующий вариационную волновую функцию электронов в виде APSLG. Расчетом с использованием стандартной параметризации MINDO/3 показано, что волновая функция приближения APSLG сопоставима по качеству с функцией приближения ССП в области характерных внутримолекулярных межъядерных расстояний. Кроме того, в отличие от функции ССП она имеет правильное асимптотическое поведение при разрыве связей. Показано, что незначительная модификация парных резонансных параметров  $\beta_{AB}$  позволяет добиться лучшего согласия теплот образования, рассчитанных методом APSLG-MINDO/3, с экспериментом по сравнению с методом SCF-MINDO/3. В рамках подхода, основанного на использовании вариационной волновой функции в приближении APSLG, удается последовательно уточнить интуитивные химические понятия о связях, степени их ионности/ковалентности, полярности, гибридных орбиталях, неподеленных электронных парах, которые не столь прозрачны в рамках подхода, основанного на вариационной функции приближения ССП. Предложенный метод может служить основой для дальнейшего развития как линейных по размеру системы методов расчета больших молекулярных систем, так и для разработки комбинированных QM/MM-методов.

Авторы приносят глубокую благодарность И.А. Мисуркину за существенные замечания при подготовке данной статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shavitt I.* The Method of Configuration Interaction // *Methods of Electronic Structure Theory* / Ed. by H.F. Schaefer III. N.Y.: Plenum Press, 1977.
2. *Dixon S.L., Merz K.M.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 879.
3. *Stewart J.J.P.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1996. V. 58. P. 133.
4. *Rubio J., Povill A., Malrieu J.-P., Reinhardt P.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 10044.
5. *Thery V., Rinaldi D., Rivall J.-L. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1994. V. 15. P. 269.
6. *Bernardi F., Olivucci M., Robb M.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 1606.
7. *Burkert U., Allinger N.L.* *Molecular Mechanics.* Washington: ACS, 1992.
8. *Åqvist J., Warshel A.* // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 2523.
9. *Bakowics D., Thiel W.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 87.
10. *Carmer C.S., Weiner B., Frenklach M.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 1356.
11. *Field J.J., Bach P.A., Karplus M.* // *J. Comput. Chem.* 1990. V. 11. P. 300.
12. *Field M.J.* // *Computer simulation of biomolecular systems: theoretical and experimental applications* / Ed. by W.F. van Gunsteren, P.K. Weiner and A.J. Wilkinson. Leiden: ESCOM, 1993.
13. *Gao J.L.* // *Reviews in computational chemistry* / Ed. by K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd. N.Y.: VCH Publishers, 1996.
14. *Gao J.L.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 537.
15. *Gao J.L., Xia X.F.* // *Sci.* 1992. V. 258. P. 631.
16. *Luzhkov V., Warskel A.* // *J. Comput. Chem.* 1992. V. 13. P. 199.
17. *Maseras F., Morokuma K.* // *Ibid.* 1995. V. 16. P. 1170.
18. *McCreery J.H., Christoffersen R.E., Hall G.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 7198.
19. *Singh U.C., Kollman P.A.* // *J. Comput. Chem.* 1986. V. 7. P. 718.
20. *Stanton R.V., Hartsough D.S., Merz K.M.* // *Ibid.* 1995. V. 16. P. 113.
21. *Stanton R.V., Hartsough D.S., Merz K.M.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 11868.
22. *Tapia O., Johannin G.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 3624.
23. *Thompson M.A.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 4794.
24. *Tuñon I., Martins-Costa T.C., Millot C. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 19.
25. *Warshell A., Levitt M.* // *J. Mol. Biol.* 1976. V. 103. P. 227.
26. *Stanton R.V., Little L.R., Merz K.M.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 17344.
27. *Фок В.А., Веселов М.Г., Петрашень М.И.* // *ЖЭТФ.* 1940. Т. 10. С. 723; *Фок В.А.* // *ДАН СССР.* 1950. Т. 73. С. 735.
28. *Hurley A.C., Lennard-Jones J.E., Pople J.A.* // *Proc. Roy. Soc. L.* 8er. A. 1953. V. 220. P. 446.
29. *Diner S., Malrieu J.-P., Claverie P.* // *Theoret. Chim. Acta.* 1969. V. 13. P. 1.
30. *Malrieu J.-P.* The PCIO Method // *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation. Part A: Techniques* / Ed. by G.A. Segal. N.Y.: Plenum Press, 1977.
31. *Smits G.F., Altona C.* // *Theor. Chim. Acta.* 1985. V. 67. P. 461.
32. *Edmiston C., Ruedenberg K.* // *Rev. Mod. Phys.* 1963. V. 35. P. 457.
33. *Edmiston C., Ruedenberg K.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 97.
34. *Foster J.M., Boys S.F.* // *Rev. Mod. Phys.* 1960. V. 32. P. 300.
35. *Boys S.F.* // *Rev. Mod. Phys.* 1960. V. 32. P. 296.
36. *von Niessen W.* // *Theor. Chim. Acta.* 1972. V. 27. P. 9.
37. *Pauling L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1931. V. 57. P. 1367.
38. *Del Re G.* // *Theor. Chim. Acta.* 1963. V. 1. P. 188.
39. *Surján P.R.* The Concept of the Chemical Bond // *Theoretical Models of Chemical Bonding. Part 2* / Ed. by Z.B. Maksić. Heidelberg: Springer, 1989. P. 205.
40. *Чугреев А.Л.* // *Хим. физика.* 1997. Т. 16. № 6. С. 62.

41. Clifford S., Bearpark M.J., Robb M.A. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 255. P. 320.
42. Bobrowicz F.W., Goddard W.A. The Self-Consistent Field Equations for Generalized Valence Bond and Open-Shell Hartree-Fock Wave Functions // Methods of Electronic Structure Theory / Ed. by H.F. Schaefer. N.Y.: Plenum Press, 1977.
43. Poirier R.A., Surjân P.R. // J. Comput. Chem. 1987. V. 8. P. 436.
44. Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1302, 1307.
45. Мисуркин И.А. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. С. 617.
46. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. // Там же. 1971. Т. 30. С. 616.
47. Freed K. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. P. 181; 1972. V. 15. P. 331.
48. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
49. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E., Stewart J.J.P. // Ibid. 1985. V. 107. P. 3902.
50. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.