ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 346-351

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 346-351

PACS 31.10.+z

Д.О. Мельник, О.В. Шийчук

Вибір оптимального наближення для квантовохімічного розрахунку електронної будови макромолекул

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
м. Івано-Франківськ, Україна

Досліджено, що для квантово-механічних розрахунків макромолекули поліпропілену оптимізацію геометрії слід проводити методом PM3 застосовуючи алгоритм Полака-Рібера. Для розрахунку ефективних зарядів на атомах доцільно використовувати методи AM1 чи PM3, які дають майже однаковий розподіл зарядів. Зокрема, метод AM1 враховує водневі зв'язки, дає досить точні дані енергії активації для багатьох реакцій і розраховує теплоти утворення молекул.

Ключові слова: квантово-механічні розрахунки, ефективний заряд.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.01.2002

I. Вступ

Для уточнення будови і пояснення реакційної здатності органічних речовин досить широко застосовується знаходять квантово-хімічні методи дослідження електронної будови макромолекул [1-4]. Численні публікації показують, що популярним інструментом для квантово-хімічних розрахунки в програма Hyper Chem [5], яка містить великий набір різноманітних методів моделювання геометрії молекул, їх електронної будови та енергетичних параметрів. З іншого боку, поява великої кількості напівемпіричних підходів [6-8] ставить перед дослідниками задачу вибору оптимального наближення для одержання реальних результатів при помірному завантаженні ресурсів комп'ютера. Як вже відомо, метод повного нехтування диференціальним перекриванням (CNDO) є менш точним ніж інші методи нехтування диференціальним перекриванням (NDO), проте є дві причини для його використання: по-перше – CNDO працює швидше від MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 і потребує набагато менше пам'яті; по-друге – мін простіший у використанні, оскільки він використовує меншу кількість параметрів, ніж будь-який інший метод. Разом з тим наближення CNDO не можна використовувати для розрахунків, де спін електрона відіграє важливу роль. Метод часткового нехтування диференціальним перекриванням (INDO) також працює швидше, ніж підходи MINDO/3, MNDO, AM1, PM3. До того ж, на відміну від CNDO, наближення INDO може бути використане для врахування спінових взаємодій. Підхід INDO забезпечує високу швидкість розрахунку з одночасними перевагами економічного використання пам'яті, як і метод CNDO, але надає більш точні результати. Метод модифікованого часткового нехтування диференціальним перекриванням (MINDO/3) теж досить широко використовується, оскільки дає більш точні значення теплоти утворення молекул порівняно з CNDO та INDO. Однак він продукує недостатньо точні результати для молекул, що містять гетероатоми. Натомість наближення MINDO/3 добре підходить для опису карбкатіонів і полінітроорганічних сполук. Метод модифікованого нехтування диференціальним перекриванням (MNDO) був введений для корекції деяких неточностей підходу MINDO/3. Його часто використовують для обчислення теплоти утворення, молекулярних конфігурацій, дипольних моментів, енергії іонізації. Разом з тим метод MINDO/3 мало придатний для стерично утруднених молекул, чотиричленних кілець, не враховує вплив водневих зв'язків. Метод AM1 являє собою уточнений варіант MNDO, хоча він використовує ті ж самі базисні наближення. Він є найбільш точним напівемпіричним методом у програмному пакеті Hyper Chem і може бети використаний для вирішення більшості розрахункових задач. Підхід AM1 враховує водневі зв'язки, дає досить точні дані енергії активації для багатьох реакцій і розраховує теплоти утворення молекул з похибкою, на 40 % меншою, ніж метод MNDO. Метод PM3 – являє собою пере параметризацію AM1, яка ґрунтується на нехтуванні двохатомних диференціальних перекривань (NDDO). Наближення PM3 відрізняється від підходу AM1 тільки значенням робочих параметрів: параметри цього методу більш наближені до експериментальних. Метод ZINDO/1 використовується для визначення структури і енергії молекул з атомами перехідних металів першого і другого ряду. Метод ZINDO/S використовується для відтворення спектроскопічних переходів, однак його не рекомендовано використовувати для оптимізації геометрії молекул.

Метою даної роботи був вибір оптимальних

підходів квантово-хімічних розрахунків з пакету Hyper Chem для моделювання будови полімерних молекул. Конкретною задачею був пошук оптимального наближення і вихідних умов для розрахунку електронної будови поліолефінів. Для цього необхідно було визначити, якими методами краще обчислювати заряди і моделювати геометрію, який алгоритм обрахунку діє найшвидше, а також – з якою граничною точністю доцільно проводити обрахунки. Всі ці параметри перевірялися на прикладі моделювання макромолекул поліпропілену.

II. Експериментальна частина

Розрахунки проводилися за допомогою програми Hyper Chem Release 6.01 for Windows на персональному комп'ютері з процесором Celeron (робоча частота 458 МГц, оперативна пам'ять 128 МБ) [5]. Макромолекула поліпропілену складалася з фіксованої кількості ланок. Оскільки групи відчувають кінцеві ефекти і тому не відображають дійсної будови основного ланцюга полімеру, то дані порівнювались для центральної ланки. Для більш стислого подання отриманих результатів кожному атому елементарної ланки поліпропілену було присвоєно номер відповідно до схеми 1. З метою повноти порівняння наведено також результати для атомів Карбону, які є сусідніми з вибраною ланкою:

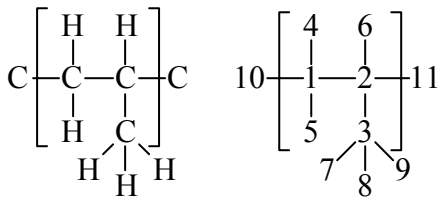

Схема 1.

III. Результати і обговорення

Вибір оптимального алгоритму обрахунку.

Програма HyperChem містить чотири алгоритми обрахунку: метод найшвидшого спуску (Steepest Descent), метод Флетчера-Рівеса (Fletcher-Reeves), метод Полака-Рібера (Polak-Ribiere), а також метод власного послідовного вектора (Eigenvector Following). Всі вони значною мірою відрізняються між собою за часом сходження сходження до кінцевого результату (рис. 1).

Найшвидший спуск забезпечує прискорене переміщення по поверхні потенціальної енергії в напрямку зменшення міжатомних сил, здійснюючи обмежені зміни молекулярної структури. Відповідно до інструкції користувача, він є більш придатним для корекції геометрії складних гетероатомних молекул, однак менш задовільний для макромолекул, які складаються з відносно простих елементарних ланок. Крім того цей метод забирає багато часу для обрахунку (рис. 1) і тому його не рекомендовано використовувати для довгих макромолекул. Метод власного послідовного

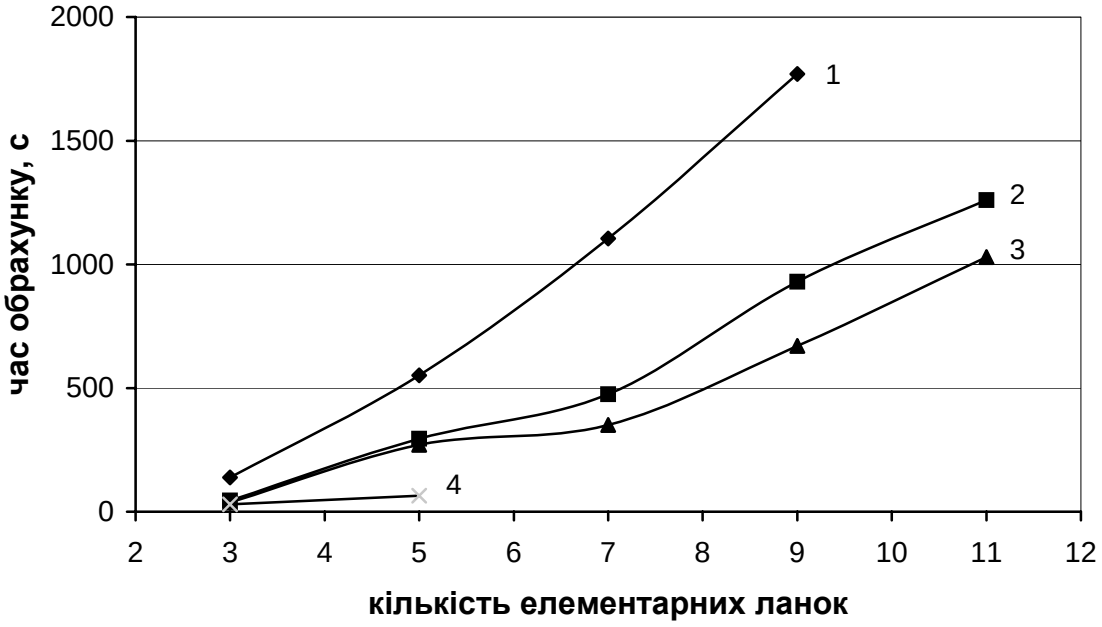

Рис. 1. Час оптимізації геометрії макромолекули поліпропілену в залежності від алгоритму розрахунку і кількості елементарних ланок у полімері. Алгоритми: 1 – найшвидший спуск, 2 – Флетчер-Рівес, 3 – Полак-Рібер, 4 – власний послідовний вектор.

вектора має обмеження по кількості ланок в полімерному ланцюзі – при збільшенні кількості мономерних ланок більше п'яти з'являється на екрані повідомлення про неможливість подальшої оптимізації. Метод Флетчера-Рівеса є різновидом методу спряженого градієнта з використанням одновимірного пошуку. Метод Полака-Рібера, відповідно до інструкції швидше сходиться до кінцевого результату, але використовує дещо більше оперативної пам'яті. Більш високу швидкість підтверджують результати тестування (рис. 1). Отже, для реальних розрахунків оптимізації геометрії макромолекул можна рекомендувати алгоритм Полака-Рібера. Оскільки метод Флетчера-Рівеса не відрізняється суттєво за часом розрахунку, то він також може бути рекомендований до використання, особливо у випадках обмеженого ресурсу пам'яті.

Вибір оптимальної величини середньоквадратичного градієнта.

Середньоквадратичний градієнт є важливим параметром квантово-хімічних розрахунків – він служить параметром оцінки досягнення оптимальної структури. Розрахунки припиняються після досягнення його обчисленого значення, меншого від попередньо встановленої величини. Назагал точність кінцевого результату є тим вищою, чим нижче значеня середньоквадратичного

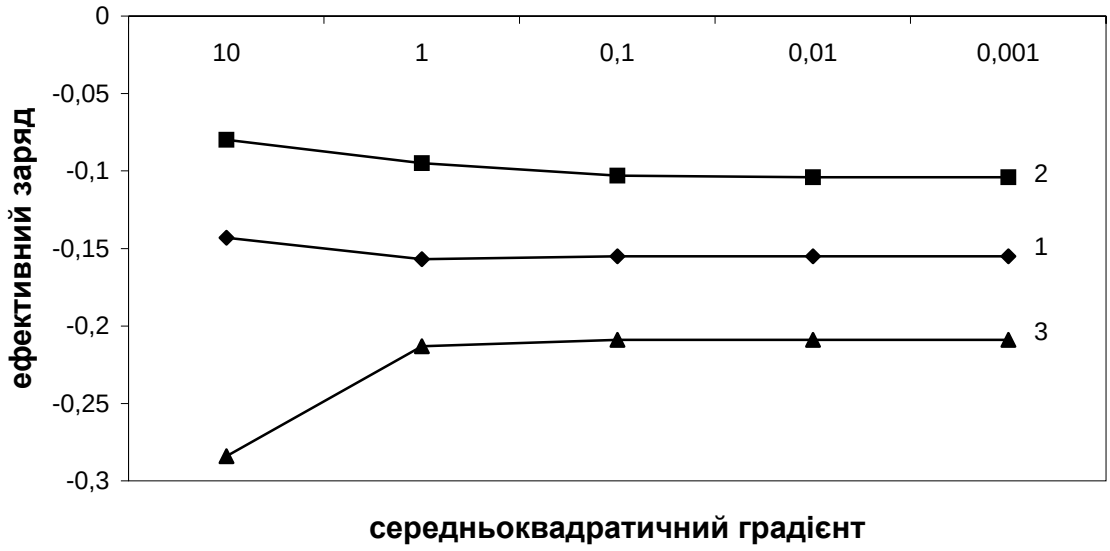

Рис. 2. Ефективні заряди на атомах Карбону при оптимізації геометрії макромолекули поліпропілену з різними значеннями середньоквадратичного градієнта.

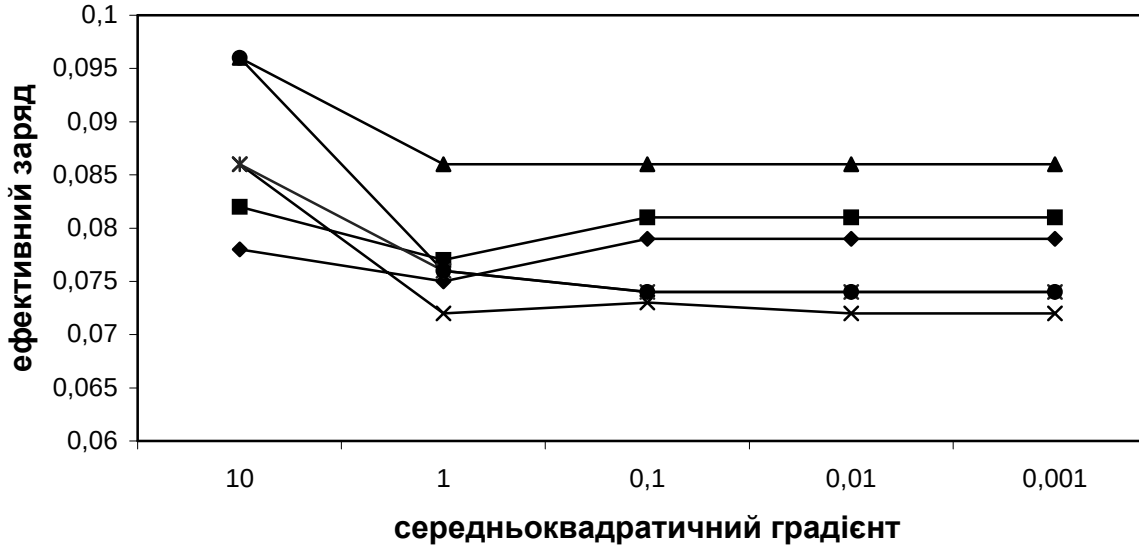

Рис. 3. Ефективні заряди на атомах Гідрогену при оптимізації геометрії макромолекули поліпропілену з різними значеннями середньоквадратичного градієнта.

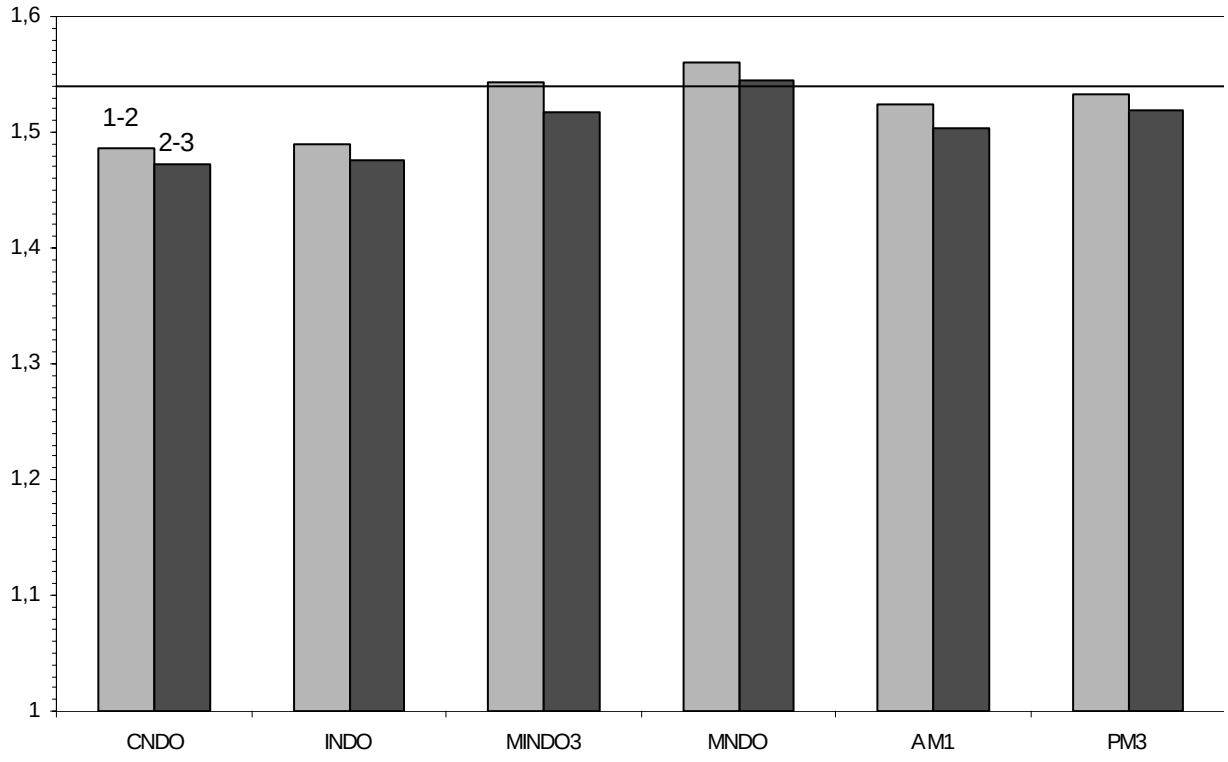

Рис. 4. Значення довжин зв'язків при розрахунку різними методами у порівнянні з теоретичними значеннями. Модельований фрагмент складався з п'яти елементарних ланок.

градієнта встановленого оператором. Разом з тим, зменшення середньоквадратичного градієнта нижче від певної межі є недоцільним, оскільки час розрахунків суттєво збільшується, а результати розрахунків залишаються практично незмінними. Для визначення оптимального значення середньоквадратичного градієнту було проведено оптимізацію геометрії ізотактичного поліпропілену методом AM1 (рис. 2, 3). Розглянувши рисунки 2 і 3 можна відзначити, що при зменшенні середньоквадратичного градієнта менше від 0,1 майже всі значення ефективного заряду майже не змінюються. Добре видно, що при середньоквадратичному градієнті 0,01 отримуємо дані, які при подальшому зменшенні цього градієнта залишаються сталими. Отже, для одержання точних розрахунків достатньо використовувати середньоквадратичний градієнт 0,01. Очевидно, що для одержання попередніх наближених результатів цілком виправданим є використання значення середньоквадратичного градієнта 0,1.

Вибір методу оптимізації геометрії.

Для визначення ефективного методу оптимізації геометрії макромолекул проведено порівняння шести найбільш популярних наближень. Досліджувалися макромолекули ізотактичного поліпропілену, оскільки вони мають більші стеричні затруднення. Деякі характерні довжини зв'язків при моделюванні геометрії різними методами наведені на діаграмах (див. рис. 4, 5). Як відомо, одинарний зв'язок С-С повинен мати довжину 1,54Å[7]. Як видно з рисунка 4, модельне значення довжини одинарного зв'язку 1-2 приблизно відповідає такому теоретичному значенню лише при розрахунку методами MINDO3 та PM3. Довжина зв'язку 2-3 приблизно відповідає теорії при розрахунку за методом MNDO (рис. 4). При розрахунку методами CNDO та INDO результати значною мірою відрізняються від теоретичних. Довжина зв'язку С-Н в насичених вуглеводнях 1,09 Å. Як видно з рисунка 5 всі значення довжин зв'язків більші за теоретичні. Лише методи MNDO та PM3 дають результати найближчі до теоретичних значень. При оптимізації геометрії методом PM3 спостерігається найменше відхилення від теоретичних результатів в розрахунках довжин зв'язків, тому можна рекомендувати використовувати дане наближення для оптимізації геометрії даної структури.

Всі атоми Карбону в структурі макромолекули поліпропілену перебувають в стані sp^3 гібридизації, тому всі кути прогнозуються рівними $109^o28'$. Кут 10-1-2 виявився більшим від передбачуваного, очевидно, за рахунок впливу метильних груп (див. табл. 1). Кути біля третинного атома Карбону мають менші відхилення від теоретичного значення. З таблиці добре видно, що найменше відхилення спостерігається при оптимізації геометрії методами AM1 і PM3.

Вибір методу розрахунку ефективного заряду.

В таблиці 2 наведено результати розрахунку

Таблиця 1

Характерні кути на атомах ізотактичного поліпропілену при розрахунку його будови зрізними квантово-хімічними наближеннями

Метод	Кути між зв'язками, град.		
	10-1-2	1-2-11	1-2-3
CNDO	117,81	111,58	113,26
INDO	117,73	111,88	113,17
MINDO3	122,27	113,47	113,94
MNDO	117,46	110,27	112,11
AM1	113,09	109,21	111,22
PM3	113,69	109,53	111,08

зарядів атомів у макромолекулі ізотактичного поліпропілену різними методами. Структура поліпропілену попередньо була змодельована методом AM1.

Як відомо [9], метильна група є донором електронів, і тому заряд на атомі Карбону, який зв'язаний з метильною групою, повинен бути дещо збільшеним. Карбон, як більш електронегативний атом, повинен відтягувати від сусідніх атомів Гідрогену електронну густину, і тому ефективні заряди на атомах Карбону повинні бути негативними. Наприклад, при розрахунку заряду методом CNDO ефективний заряд на третинному атомі Карбону (2) дорівнює 0,045 (табл. 2.), ефективний заряд на сусідньому атомі Гідрогену (6) дорівнює –0,017, це свідчить про те що атом Гідрогену відтягнув на себе 0,017 величини заряду, а сусідні атоми Карбону відтягнули на себе 0,028 величини заряду. Це повністю суперечить існуючій теорії.

Якщо розглянути інші результати, то видно, що методи Extended Huckel, INDO, MINDO3, ZINDO/1 і ZINDO/S дають аналогічні результати. Таким чином перераховані підходи виявляються мало придатними для визначення зарядів атомів у макромолекулі поліпропілену. Значно кращу кореляцію забезпечують методи MNDO, MNDO/d, AM1 і PM3. Так, при розрахунку зарядів методом PM3 третинний атом Карбону (2) відтягує на себе 0,064 ефективного заряду з сусіднього атому Гідрогену (6) та 0,017 від сусідніх атомів Карбону (див. табл. 2). Такий розподіл електронів добре відповідає сучасним теоретичним уявленням. Аналогічна картина перерозподілу електронів спостерігається при розрахунку ефективних зарядів методом AM1. Методи MNDO та MNDO/d дають однакові результати, проте на атомах Гідрогену метильної групи (7,8,9) є надлишок електронної густини, що суперечить теорії. Оскільки ефективний заряд є величиною відносною, то для одержання достовірних результатів можна користуватись методами AM1 та PM3, які дають однаковий розподіл електронної густини між атомами у макромолекулі.

IV. Висновки

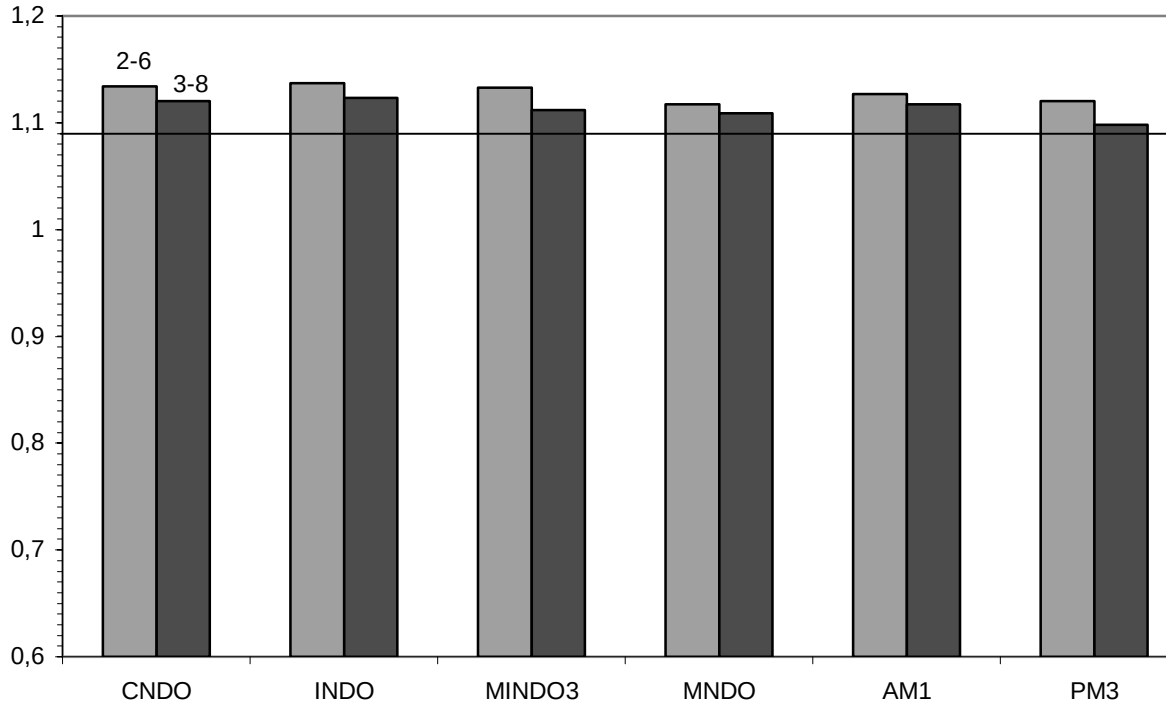

Рис. 5. Значення довжин зв'язків С-Н при розрахунку різними методами у порівнянні з теоретичними значеннями. Модельований фрагмент складався з п'яти елементарних ланок.

Таблиця 2

Ефективні заряди на атомах ізотактичного поліпропілену при розрахунку їх різними квантово-хімічними методами

Метод	Атоми карбону			Атоми гідрогену					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Extended Huckel	-0,022	0,058	-0,069	-0,002	0,002	-0,007	0,015	0,016	0,016
CNDO	0,022	0,045	-0,002	-0,013	-0,021	-0,017	0,000	-0,004	-0,004
INDO	0,064	0,062	0,061	-0,033	-0,041	-0,035	-0,020	-0,026	-0,026
MINDO3	0,059	0,058	0,060	-0,033	-0,037	-0,036	-0,021	-0,024	-0,024
ZINDO/1	-0,083	0,040	-0,150	0,024	0,032	0,012	0,044	0,042	0,042
ZINDO/S	-0,010	0,011	-0,023	-0,002	0,005	0,004	0,009	0,005	0,005
MNDO	0,010	-0,065	0,037	0,005	0,006	0,020	-0,004	-0,005	-0,005
MNDO/d	0,010	-0,065	0,037	0,005	0,006	0,020	-0,004	-0,005	-0,005
AM1	-0,155	-0,103	-0,209	0,079	0,081	0,086	0,072	0,074	0,074
PM3	-0,111	-0,081	-0,129	0,057	0,058	0,064	0,045	0,048	0,048

Таким чином, для квантово-механічних розрахунків макромолекули поліпропілену оптимізацію геометрії слід проводити методом PM3 застосовуючи алгоритм Полака-Рібера. Одержання цілком точних результатів розрахунки забезпечують з використанням середньоквадратичного градієнта 0,01, а для наближених результатів достатньо використовувати 0,1. Для розрахунку ефективних зарядів на атомах доцільно використовувати методи AM1 чи PM3, які дають майже однаковий розподіл зарядів.

Д.О. Мельник *– студент ІІІ курсу природничого факультету, спеціальність „Хімія”;*
О.В. Шийчук *– доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедрою біоорганічної хімії.*

[1] В.Г. Сиромятніков, В.М. Ящук, І.О. Савченко, О.Ю. Колендо, Т.Ю. Огульчанський // *Укр. фіз. журн.*, **40**(4), сс. 286-288 (1995).
[2] В.А. Минаєва, И.И. Лыженкова, В.И. Бойко // *Укр. хим. журн.*, **67**(11), сс. 48-53 (2001).
[3] А.Д. Качковский // *Успехи химии*. **66**, сс. 715-734 (1997).
[4] А.Д. Качковский, О.А. Жукова // *Теорет. и експерим. химия*, **36**(3), сс. 162-168 (2000).
[5] Пакет програм Hyper Chem / Hypercub., (1994).
[6] К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. *Квантовая органическая химия*. Мир, М. (1967).
[7] Є. Ковальчук. *Основи квантової хімії*. К. (1996).
[8] Г.А. Щембелов, Ю.А. Устинюк, В.М. Мамаев и др. *Квантовохимические методы расчета молекул*. Химия, М. (1980).
[9] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика*. Мир, М. (1976).

D.O. Melnyk, O.V. Shyychuk

The Choice of Optimal Approximation for Quantum Chemical Calculation of Macromolecules Electron Structure

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 57, Shevchenko Str., 76000, Ivano-Frankivsk

Is investigated, that for quantum mechanical calculations polypropylene macromolecules the optimization of geometry should be carried by a method PM3 applying algorithm Pollak-Ribber. For calculation of effective charges on atoms it is expedient to use methods AM1 whether PM3, which give almost identical distribution of charges. In particular, the method AM1 takes into account hydrogen connections, gives rather exact data of energy activation for many responses and calculates heats of molecules formation.