

УДК 530.145

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА

В.В. Туровцев, И.А. Петров, Ю.Д. Орлов
Кафедра общей физики

Проведен обзор основных квантово-химических методов расчета полной энергии применительно к соединениям, содержащим атомы третьего периода. Выполнено сравнение данных методов с точки зрения погрешности и вычислительного времени.

Экспериментальное определение энергетических характеристик соединений (термодинамических свойств, энергий диссоциации связей, энергий стабилизации радикалов и т.д.) представляет собой сложную, а во многих случаях и невыполнимую задачу. В связи с этим в последнее десятилетие для нахождения указанных характеристик получили развитие методы неэмпирических квантово-химических расчетов. Увеличение тактовой частоты процессоров и объема оперативной памяти, с одной стороны, и невозможность прямого решения уравнения Шредингера для многоатомных молекул, с другой стороны, привели к появлению разнообразных методов определения полной энергии. Наиболее полный обзор представлен на веб сайте Gaussian'a [1] (CBS-4, CBS-Q, G1, G2). В большинстве публикаций по данному вопросу основной упор сделан на размеры базиса, т.е. на количество гауссовых функций, используемых при разложении молекулярных орбиталей в ряд по атомным орбиталям.

Целью данной статьи является сравнение по точности и времени счета всех основных способов определения полной энергии. В качестве модельного соединения взят H₂S. Эта молекула содержит атом третьего периода, у которого в отличие от элементов второго периода, появляется *d*-подоболочка.

Гауссиан-1 (G1, табл. 1). Комплексный метод, первый этап которого состоит в определении равновесной геометрии и частот колебаний в приближении Хартри – Фока (HF) с *d* поляризационной функцией на атомах второго и третьего периода. На следующем шаге в рамках теории возмущений Мёллера – Плессета (MP) второго порядка MP2 (Full) находят корреляционные поправки для всех валентных и остовных электронов к полной энергии *E*. Дальнейшие шаги учитывают вклады однократно и двукратно возбужденных состояний QCISD(T,E4T) с MP4 оценкой трехкратно возбужденных состояний (конфигурационное взаимодействие - KB) и корреляционные поправки теории возмущений четвертого порядка MP4 для валентных электронов в расширенных базисах 6-311G с *s* диффузной и двумя *d* и одной *f* на тяжелых атомах и одной *p* на атомах водорода поляризационными функциями.

Гауссиан-2 (G2, табл. 1). Отличается от G1 дополнительным шагом MP2 в более широком базисе 6-311+G(3df,2p), что приводит, с одной стороны, к более точному значению полной энергии, а с другой - к значительному увеличению времени счета.

Таблица 1. Методы расчета полной энергии Гауссиан 1, Гауссиан 2

Метод	G1	G2	G2MP2
Этапы	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
	MP2(Full)/6-31G(d)	MP2(Full)/6-31G(d)	MP2(Full)/6-31G(d)
	QCISD(T,E4T)/6-311G(d,p)	QCISD(T,E4T)/6-311G(d,p)	QCISD(T)/6-311G(d,p)
	MP4/6-311+G(d,p)	MP4/6-311+G(d,p)	
	MP4/6-311G(2df,p)	MP4/6-311G(2df,p)	
		MP2/6-311+G(3df,2p)	MP2/6-311+G(3df,2p)
$E(\text{H}_2\text{S})$, а.е.	-398.942496	-398.945390	-398.938759

Гауссиан-2 (G2MP2, табл. 1). Метод, в котором отсутствуют шаги, наиболее чувствительные к конфигурации компьютера. Исключение MP4 снижает требования к оперативной памяти, объему жесткого диска и времени счета. Рекомендуется для более крупных молекул (15 атомов и более).

Методы "полных базисных наборов (CBS)" Петерссона (CBS-4, CBS-Lq, CBS-Q, CBS-QB3, табл. 2). На первом этапе, как в G1 и G2, осуществляется поиск равновесной геометрии и частот колебаний в приближении HF. В CBS-QB3 на этом шаге минимизируется гибридный функционал электронной плотности B3LYP. Все методы находят вклады MP4 с учетом однократно, двукратно и четырехкратно возбужденных состояний KB. При расчете поправок MP2 с KB используются специально подобранные CBS базисы локализованных орбиталей, включающие по 5 пар натуральных орбиталей.

Наиболее распространенные одношаговые методы (HF, CIS, B3LYP, MP2(Full), MP4SDTQ(Full), табл. 3). С помощью HF нами найдена полная энергия $E(\text{H}_2\text{S})$ вблизи Хартри – Фоковского предела. В третьем столбце табл. 3 дана энергия CIS - KB с учетом всех однократно возбужденных состояний валентных электронов. Наряду с вычислением энергии основного состояния, одновременно находятся энергии, дипольные моменты и частоты возбужденных состояний, что значительно увеличивает время счета. Теория функционала плотности (DFT) представлена одним из трех самых точных и наиболее часто используемых, параметрическим гибридным функционалом Бека B3LYP.

Оценка полной энергии $E(\text{H}_2\text{S})$ с учетом корреляционного взаимодействия проведена с помощью теории возмущений Мёллера – Плессета (MP) второго и четвертого порядков малости с включением всех валентных и остовных электронов. В MP4 учитываются однократно, двукратно, трехкратно и четырехкратно возбужденные состояния (KB). Все расчеты проведены в наиболее полном базисе - 6-311G - с диффузными s и sp функциями и тремя d и одной f на тяжелых атомах и тремя p и одной d на атомах водорода поляризационными функциями. Общее количество гауссовых экспонент равно 106. Данные методы следует применять на компьютерах с тактовой частотой

более 1 ГГц и объемом оперативной памяти более 255 МБ и для молекул, содержащих до 20 атомов.

Таблица 2. Методы расчета полной энергии с помощью "полных базисных наборов (CBS)" Петерссона

Метод	CBS-4	CBS-Lq	CBS-Q	CBS-QB3
Этапы	HF/3-21G*	HF/3-21G*	HF/6-31G(d')	B3LYP/CBSB7
			MP2/6-31G(d') Opt=RCFC	
		QCISD(T)/6-31G	QCISD(T)/6-31+G(d')	CCSD(T)/6-31+G(d')
	MP4SDQ/6-31G	MP4SDQ/6-31G(d')	MP4SDQ/CBSB4	MP4SDQ/CBSB4
	MP2/6-31+D** CBSExtrap= (NMin=5,Pop)	MP2/6-31+D** CBSExtrap= (NMin=5,Pop)	MP2/CBSB3 CBSExtrap= (NMin=10,Pop)	MP2/CBSB3 CBSExtrap= NMin=10
	HF/CBSB1 SCF=Tight	HF/CBSB1 SCF=Tight		
$E(\text{H}_2\text{S})$, a.e.	-398.950329	-398.963561	-398.948575	-398.949452

Таблица 3. Одношаговые методы расчета полной энергии $E(\text{H}_2\text{S})$ в базисе 6-311++G(3df,3pd)

Метод	HF	CIS	B3LYP	MP2 (Full)	MP4SDTQ (Full)
$E(\text{H}_2\text{S})$, a.e.	-398.7097851	-398.8854602	-399.4297697	-399.0667054	-399.0964809

Сравнение полной энергии $E(\text{H}_2\text{S})$, найденной приведенными выше методами, позволяет рекомендовать для ее расчетов теорию функционала плотности, так как все оценки энергии (следствие вариационного принципа) являются оценками сверху. Трехпараметрический гибридный функционал Бекка B3LYP включает наряду с Хартри – Фоковским обменным (HF) два дополнительных обменных функционала - Слетера (LSDA) и Бекка (B88) - и два корреляционных функционала - Ли, Янга и Парра (LYP) и Воско, Вилка и Нусара (VWN) - с различными весовыми коэффициентами. Его использование приводит к значительному увеличению времени счета, так как на каждом этапе по сравнению с HF делается дополнительный шаг по минимизации указанного функционала. Применение теории функционала плотности позволяет учесть электронную корреляционную энергию без поправок на КВ. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ(298)$ H_2S , вычисленная нами с помощью B3LYP/6-311++G(3df,3pd), равна $-19,3$ кДж/моль, экспериментальное значение $-20,41 \pm 0,63$ кДж/моль [2]. Для сравнения HF/6-311++G(3df,3pd) дает величину $\Delta H_f^\circ(298) = 150,3$ кДж/моль.

Таблица 4. Полные энергии $E(\text{H}_2\text{S})$ в а.е., разности полных энергий ΔE в а.е. и в кДж/моль, относительная погрешность расчета $\Delta E/E$ в процентах по отношению к минимальной энергии, энергия и время счета t в процентах

Метод	E , а.е.	ΔE , а.е.	ΔE , кДж/моль	$\Delta E/E$, %	t , %
G1	-398,942496	0,48727	1279,3	0,122	57
G2	-398,945390	0,48438	1271,7	0,121	94
G2MP2	-398,938759	0,49101	1289,1	0,123	52
CBS-4	-398,950329	0,47944	1258,8	0,120	15
CBS-Lq	-398,963561	0,46621	1224,0	0,117	36
CBS-Q	-398,948575	0,48119	1263,4	0,121	66
CBS-QB3	-398,949452	0,48032	1261,1	0,120	63
HF	-398,7097851	0,71998	1890,3	0,181	100
CIS	-398,8854602	0,54431	1429,1	0,136	175
MP2(Full)	-399,0667054	0,36306	953,2	0,091	214
MP4SDTQ (Full)	-399,0964809	0,33329	875,0	0,084	420
B3LYP	-399,4297697	0,0	0,0	0,0	197

Для большинства химических расчетов представляет интерес не сама полная энергия E , а разности полных энергий ΔE различных состояний или конформаций одной и той же молекулы либо разности полных энергий различных молекул. При подобных расчетах погрешности могут частично взаимно компенсироваться. Поэтому в табл. 4 наряду с полной энергией $E(\text{H}_2\text{S})$ представлены разности между полными энергиями ΔE в а.е. и в кДж/моль, а также относительная погрешность расчета полной энергии $\Delta E/E$ в процентах. За нулевой уровень принята энергия, найденная при расчете B3LYP. В последнем столбце дано сравнение времени счета, за 100% принято время HF.

Предложенные в статье расчеты позволяют сделать вывод, что наиболее точно энергию основного состояния молекул можно определить, используя теорию функционала плотности. Однако этот метод относится к наиболее затратным как по ресурсам компьютера, так и по времени. Из всех остальных наиболее приемлемый результат получен с CBS-Lq, а компромиссным методом между временем счета и точностью является CBS-4.

Авторы выражают признательность проф. В. А. Шляпочникову за предоставление возможности работы с программами из пакета "Gaussian 98".

Литература

1. <http://www.gaussian.com>
2. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Под ред. К.С.Краснова. Л.: Химия, 1979.