

УДК 530.145

УЧЕТ СИММЕТРИИ ПРИ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ

В.В. Туровцев, И.А. Петров, Ю.Д. Орлов

Кафедра общей физики

С использованием высокоуровневого метода квантовой химии (DFT B3LYP) произведено сравнение оптимизированных геометрических параметров, полных энергий и частот колебаний для различных типов симметрии молекулы CH_4 . Произведен анализ влияния выбора типа симметрии на результаты расчетов.

Неэмпирические квантово-химические расчеты молекул и радикалов можно проводить как с учетом предварительно заданной симметрии соединения, так и без него. При расчётах полной энергии и частот колебаний учет или неучет симметрии может привести к различного рода погрешностям. Например, в монографии [1] (с. 312) отмечено: "... при расчетах молекулы CO_2 для изогнутых геометрических конфигураций симметрии C_{2v} энергия понижается по мере увеличения валентного угла α и стремлении его к π , что соответствует тому, что равновесная конфигурация молекулы в основном состоянии – линейная. Однако расчет непосредственно линейной конфигурации дает точку на этом сечении потенциальной поверхности, выпадающую из плавного поведения при $\alpha \rightarrow \pi$, причем выпадающую вверх по энергии. Объяснение подобному факту довольно очевидно: для линейной конфигурации, где симметрия выше, на орбитали накладываются более жесткие ограничения". Для нелинейной конформации "... дополнительная свобода в форме орбиталей приводит к понижению полной энергии системы и резкому изменению формы молекулярных орбиталей".

Нами на примере одной из наиболее симметричных молекул CH_4 было проведено сравнение оптимизированных геометрических параметров, полных энергий, частот колебаний и других свойств для различных типов симметрии (Td , C_{3v} , C_{2v} , C_s , C_1). При истинном значении типа симметрии Td молекула представляет собой сферический волчок. В качестве метода в рамках теории функционала плотности был выбран гибридный трехпараметрический функционал Бекка B3LYP с базисом 6-311++G(3df,3pd). Данный способ является одним из наиболее точных (см. с. 178), а указанный базис учитывает с помощью поляризационных функций возможные отклонения в симметрии электронной плотности.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что для высокосимметричных молекул типа CH_4 (сферический волчок) погрешность при расчетах с различным типом симметрии такой важнейшей термодинамической характеристики, как $\Delta H_f^\circ(298)$ составляет ~ 1 ккал/моль. Это, возможно, играет роль при расчетах абсолютных значений энергетических свойств и является несущественной погрешностью при расчетах разностей энергий. Наряду с этим следует отметить, что использование других типов

симметрии приводит к неправильному отнесению типа симметрии колебаний, а в некоторых случаях не позволяет его определить. Кроме того, неправильный выбор типа симметрии сказывается на геометрических параметрах молекулы.

Таблица 1. Сравнение количества варьируемых степеней свободы n , времени расчета частот колебаний t , полной энергии E , энтальпии образования $\Delta H_f^\circ(298)^*$, дипольных моментов d , вращательных постоянных A, B, C , длин связей r и валентных углов α (в скобках дано количество одинаковых углов) для различных типов симметрии CH_4 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Параметр	Тип симметрии		
	Td	$C3v$	$C2v$
n	1	3	4
t	1,00	1,38	1,31
E , а.е.	-40.5373992	-40,5373944	-40.5373923
$\Delta H_f^\circ(298)$, кДж/моль	-76,74	-74,74	-76,75
d , Д	0,0	0,0002	0,001
A , ГГц	158.852	158.863	158.947
B , ГГц	158.852	158.833	158.843
C , ГГц	158.852	158.833	158.749
$r(\text{C-H})$, Å	1,088	1,088	1,088
$\alpha(\text{H-C-H})$, градусы	109,47(6)	109,48(3); 109.46(3)	109,35; 109,47(4); 109,59
Параметр	Тип симметрии		
	C_s	C_1	Td^{**}
n	6	9	1
t	2,07	2,95	0,16
E , а.е.	-40.5373932	-40.5373928	-40.5342012
$\Delta H_f^\circ(298)$, кДж/моль	-76,77	-76,77	-73,26
d , Д	0,0005	0,0006	0,0
A , ГГц	158.861	158.874	158.154
B , ГГц	158.803	158.810	158.154
C , ГГц	158.753	158.755	158.154
$r(\text{C-H})$, Å	1,088	1.088	1.090
$\alpha(\text{H-C-H})$, градусы	109,42; 109.47(2) 109.47(2) 109.52	109.41; 109.47(2); 109.53; 109.47(2)	109.47

* Экспериментальное значение $\Delta H_f^\circ(298)$ CH_4 равно $-74,87$ кДж/моль [2]

** Расчет методом B3LYP в базисе 6-311G(df,p)

Отклонения в величинах вращательных постоянных дают ошибки при расчете вращательных вкладов и вкладов внутреннего заторможенного

вращения в термодинамические параметры. Наиболее критичным параметром, как и ожидалось, оказалось время счета. Так как одинаковая стартовая геометрия в каждом случае приводила к разному количеству шагов оптимизации, то сравнение проводилось по времени расчета частот колебаний. За единицу было принято время расчета T_d , все остальные значения были нормированы на это значение. На PC Celeron - 500 с ОЗУ 160 МБ время счета для состояния T_d составляло 39 мин 37 с, для $C_1 - 1$ ч 56 мин 59 с. Все выше изложенное, с учетом [1] свидетельствует о том, что для симметричных молекул задание типа симметрии должно определяться конкретным видом расчета.

Таблица 2. Частоты колебаний CH_4 в см^{-1} , рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) для различных типов симметрии. В скобках около частот указаны интенсивности колебаний в процентах по отношению к самой яркой частоте и тип симметрии колебаний

T_d	C_{3v}	C_{2v}
3131(100; T2)	3132(100; E)	3133(99; B1)
3131(100; T2)	3131(100; E)	3131(100; A1)
3131(100; T2)	3131(100; E)	3130(100; B2)
3028(0; A1)	3028(0; A1)	3028(0; A1)
1559(0; E)	1558(0; E)	1558(0; ?A)*
1559(0; E)	1558(0; E)	1558(0; ?A)*
1341(55; T2)	1341(55; A1)	1341(54; B1)
1341(55; T2)	1341(55; E)	1340(54; A1)
1341(55; T2)	1341(55; E)	1339(55; B2)
C_s	C_1^*	T_d^{**}
3130(100; A')	3130(99; ?A)	3136(100; T2)
3130(100; A')	3130(100; ?A)	3136(100; T2)
3130(100; A'')	3130(100; ?A)	3136(100; T2)
3027(0; A')	3027(0; ?A)	3031(0; A1)
1558(0; A'')	1558(0; ?A)	1554(0; E)
1558(0; A')	1558(0; ?A)	1554(0; E)
1341(55; A'')	1341(55; ?A)	1340(57,6; T2)
1341(55; A')	1341(55; ?A)	1340(57,6; T2)
1340(55; A')	1341(55; ?A)	1340(57,6; T2)

* Симметрию колебаний определить невозможно

** Расчет методом B3LYP в базе 6-311G(df,p)

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

Литература

1. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
2. Chase M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 9. P. 1-1951.